

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-063690

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int. Cl. C09B 23/00  
 G03C 1/035  
 G03C 1/12  
 G03C 1/498

(21)Application number : 10-235688 (71)Applicant : KONICA CORP  
 (22)Date of filing : 21.08.1998 (72)Inventor : TANAKA TATSUO  
 KITA NORIYASU  
 FUKUSAKA KIYOSHI  
 KAGAWA NOBUAKI

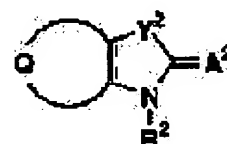
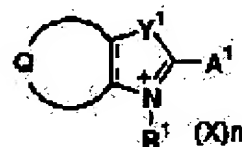
(54) NOVEL COMPOUND; SILVER HALIDE EMULSION, SILVER HALIDE SENSITIVE MATERIAL, THERMAL-DEVELOPMENT SILVER SALT PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL, AND OPTICAL RECORDING MEDIUM CONTAINING SAME; AND IMAGE FORMATION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a silver halide sensitive material spectrally sensitized and improved in photographic characteristics by incorporating at least one compd. having an azole nucleus as the base nucleus and platy silver halide particles having a specified aspect ratio or higher or normal-crystal silver halide particles having a specified average particle size or lower into the same.

SOLUTION: A silver halide emulsion provided contains at least one compd. selected from among compds. represented by formulas I and II and platy silver halide particles having an aspect ratio of 2.0 or higher or normal-crystal silver halide particles having an average particle size of 3.0  $\mu\text{m}$  or lower. Silver

bromide, silver iodobromide, silver iodochloride, silver chlorobromide, silver chloride, etc., can be used as the silver halide, but silver chlorobromide, silver chloride, etc., contg. at least 60 mol.% silver chloride are pref. In the formulas, R1 and R2 are each an aliph. group; Q is a group of nonmetallic atoms necessary for forming a benzene ring having a heterocycle fused thereto; A1 and A2 are each a group of atoms necessary for forming a methine pigment; Y1 and Y2 are each O, S, Se, N or C; X is an ion for neutralizing the molecular charge; and (n) is the number of the ions.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]  
[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-63690

(P2000-63690A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

C 0 9 B 23/00

G 0 3 C 1/035

1/12

1/498

F I

C 0 9 B 23/00

G 0 3 C 1/035

1/12

1/498

テマコト\* (参考)

M 2 H 0 2 3

H 2 H 1 2 3

L 4 H 0 5 6

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 87 頁)

(21) 出願番号

特願平10-235688

(22) 出願日

平成10年8月21日 (1998.8.21)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 田中 達夫

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 喜多 紀恭

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

(72) 発明者 福坂 潔

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

最終頁に続く

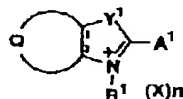
(54) 【発明の名称】 新規化合物、それを含有するハロゲン化銀乳剤、ハロゲン化銀感光材料、熱現像銀塩写真感光材料、光記録媒体及び画像形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

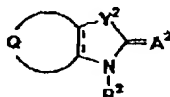
【課題】 高感度で写真性能に優れたハロゲン化銀写真感光材料及び熱現像銀塩写真感光材料の提供、及び良好な特性を有した光記録媒体の提供。

【解決手段】 下記一般式(1)又は(2)で表される化合物の少なくとも1種とアスペクト比が2.0以上の平板状ハロゲン化銀粒子又は平均粒径が3.0μm以下の正常晶ハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

一般式(1)



一般式(2)



鎖を介して結合してメチン色素を形成するに必要な原子群を表す。Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子又は炭素原子を表す。Xは分子内の電荷を中和するのに必要なイオンを表し、nは分子内の電荷を中和するのに必要な数を表す。]

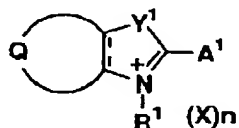
[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、脂肪族基を表し、Qは5員又は6員の複素環を形成するのに必要な非金属原子群又は5員又は6員の複素環が縮合したベンゼン環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>は各々、共役

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) 又は (2) で表される化合物の少なくとも 1 種とアスペクト比が 2.0 以上の平板状ハロゲン化銀粒子又は平均粒径が 3.0  $\mu\text{m}$  以下の正常晶ハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

## 【化 1】

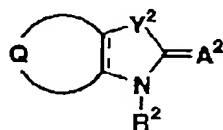
## 一般式(1)



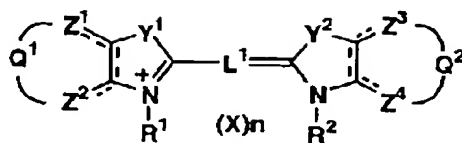
10 【請求項 2】 下記一般式 (3)、(4)、(5) 又は (6) で表される化合物の少なくとも 1 種とアスペクト比が 2.0 以上の平板状ハロゲン化銀粒子又は平均粒径が 3.0  $\mu\text{m}$  以下の正常晶ハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

## 【化 2】

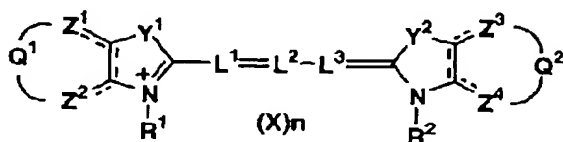
## 一般式(2)



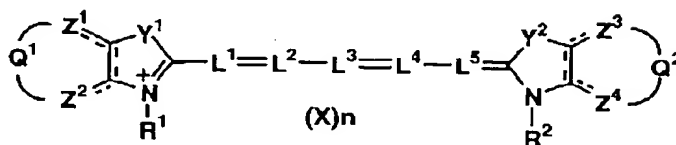
## 一般式(3)



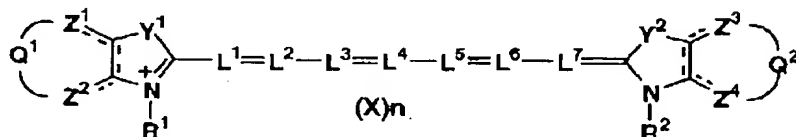
## 一般式(4)



## 一般式(5)



## 一般式(6)



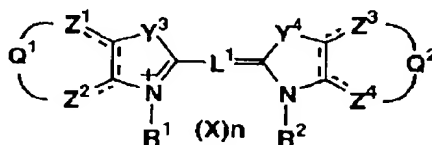
〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は各々、脂肪族基を表し、 $Z^1 \sim Z^4$ は各々、炭素原子又は硫黄原子を表し、 $Q^1$ は $Z^1$ 、 $Z^2$ と共に、及び $Q^2$ は $Z^3$ 、 $Z^4$ と共に各々、チオフェン環又はベンゾチオフェン環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ は各々、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子、又は炭素原子を表す。 $L^1 \sim L^7$  \*

はメチン基を表す。Xは分子内の電荷を中和するのに必要なイオンを表し、nは分子内の電荷を中和するのに必要な数を表す。〕

【請求項3】 下記一般式(7)で表されることを特徴とする化合物。

【化3】

## 一般式(7)



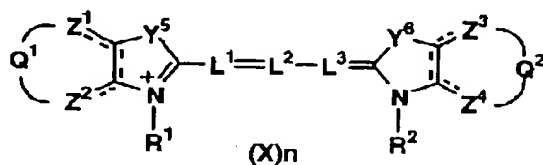
〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は各々、脂肪族基を表し、 $Z^1 \sim Z^4$ は各々、炭素原子又は硫黄原子を表し、 $Q^1$ は $Z^1$ 、 $Z^2$ と共に及び $Q^2$ は $Z^3$ 、 $Z^4$ と共に、各々、チオフェン環又はベンゾチオフェン環を形成するのに必要な非金属原子

群を表し、 $Y^3$ 、 $Y^4$ は各々、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子、又は炭素原子を表す。 $L^1$ はメチン基を表す。但し、 $Y^3$ 、 $Y^4$ の両方が硫黄原子で $Z^1$ と $Z^3$ が硫黄原子の場合又は $Y^3$ 、 $Y^4$ の両方が硫黄原子で $Z^2$

とZ<sup>4</sup>が硫黄原子の場合には、L<sup>1</sup>は少なくとも1つの置換基を有する。Xは分子内の電荷を中和するのに必要なイオンを表し、nは分子内の電荷を中和するのに必要な数を表す。]

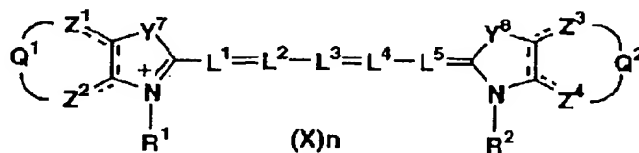
\*

## 一般式(8)

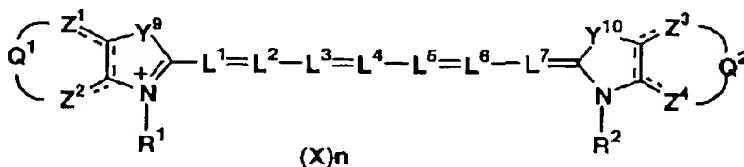


[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は各々、脂肪族基を表し、Z<sup>1</sup>~Z<sup>4</sup>は各々、炭素原子又は硫黄原子を表し、Q<sup>1</sup>はZ<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>と共に、及びQ<sup>2</sup>はZ<sup>3</sup>、Z<sup>4</sup>と共に、各々、チオフェン環又はベンゾチオフェン環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、Y<sup>5</sup>、Y<sup>6</sup>は各々、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子又は炭素原子を表す。L<sup>1</sup>~L<sup>3</sup>はメチン基を表す。但し、Y<sup>5</sup>、Y<sup>6</sup>の両方が窒素原子でZ<sup>1</sup>とZ<sup>3</sup>の両方が硫黄原子の場合、Y<sup>5</sup>、Y<sup>6</sup>の両方が窒素原子でZ<sup>2</sup>とZ<sup>4</sup>の両方が硫黄原子の場合、Y<sup>5</sup>、Y<sup>6</sup>の両方が炭素原子でZ<sup>1</sup>とZ<sup>3</sup>の両方が硫黄原子の場合又はY<sup>5</sup>、Y<sup>6</sup>の両方が炭素原子でZ<sup>2</sup>とZ<sup>4</sup>の両方が硫黄原子の場合には、L<sup>1</sup>~L<sup>3</sup>の少なくとも一つが置換基を有する。また、Y<sup>5</sup>、Y<sup>6</sup>の両方が硫黄原子でZ<sup>1</sup>とZ<sup>3</sup>の両方が硫黄原子の場合、Y<sup>5</sup>、Y<sup>6</sup>の両方が硫黄原子でZ<sup>2</sup>とZ<sup>4</sup>の両方が硫黄原子の場合又はY<sup>5</sup>、Y<sup>6</sup>、Z<sup>1</sup>~Z<sup>4</sup>のすべてが炭素原子でQ<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>が共にベンゾチアゾール環を形成する場合には、L<sup>1</sup>~L<sup>3</sup>の少なくとも一つがハ※

## 一般式(9)



## 一般式(10)



[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は各々、脂肪族基を表し、Z<sup>1</sup>~Z<sup>4</sup>は各々、炭素原子又は硫黄原子を表し、Q<sup>1</sup>はZ<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>と共に、及びQ<sup>2</sup>はZ<sup>3</sup>、Z<sup>4</sup>と共に、各々、チオフェン環又はベンゾチオフェン環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、Y<sup>7</sup>、Y<sup>8</sup>は各々、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子又は炭素原子を表す。L<sup>1</sup>~L<sup>7</sup>はメ

50

\*【請求項4】 下記一般式(8)で表されることを特徴とする化合物。

【化4】

※ロゲン原子、アリール基、複素環基、アルケニル基、アルキニル基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アラールキル基、カルボキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アシル基、スルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、ヒドロキシ基、スチリル基、ニトロ基、シアノ基、スルホンアミド基、アミノ基、スルホ基、ホスフォノ基、スルファート基、スルフィノ基、スルホニルアミノカルボニル基、アシルアミノスルホニル基、アシルアミノカルボニル基、スルフィニルアミノカルボニル基から選択される置換基を有する。Xは分子内の電荷を中和するのに必要なイオンを表し、nは分子内の電荷を中和するのに必要な数を表す。]

【請求項5】 下記一般式(9)又は(10)で表されることを特徴とする化合物。

【化5】

チン基を表す。但し、Y<sup>7</sup>、Y<sup>8</sup>の両方が硫黄原子でZ<sup>1</sup>とZ<sup>3</sup>の両方が硫黄原子の場合、Y<sup>7</sup>、Y<sup>8</sup>の両方が硫黄原子でZ<sup>2</sup>とZ<sup>4</sup>の両方が硫黄原子の場合、Y<sup>9</sup>、Y<sup>10</sup>の両方が硫黄原子でZ<sup>1</sup>とZ<sup>3</sup>の両方が硫黄原子の場合又はY<sup>9</sup>、Y<sup>10</sup>の両方が硫黄原子でZ<sup>2</sup>とZ<sup>4</sup>の両方が硫黄原子の場合には、L<sup>1</sup>~L<sup>7</sup>の少なくとも一つは置換基を有

する。Xは分子内の電荷を中和するのに必要なイオンを表し、nは分子内の電荷を中和するのに必要な数を表す。]

【請求項6】 前記一般式(7)、(8)、(9)又は(10)で表される化合物の少なくとも1種とアスペクト比が2.0以上の平板状ハロゲン化銀粒子又は平均粒径が $3.0\mu\text{m}$ 以下の正常晶ハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【請求項7】 前記一般式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)又は(10)で表され 10  
ることを特徴とする感光色素。

【請求項8】 前記一般式(3)、(5)、(6)又は(8)の $L^1\sim L^7$ の少なくとも一つが置換基を有することを特徴とする化合物。

【請求項9】 前記一般式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)又は(10)の $L^1\sim L^7$ の少なくとも一つが環形成に関与していることを特徴とする化合物。

【請求項10】 請求項7に記載の少なくとも1種の感光色素を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。 20

【請求項11】 支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、少なくとも1層の該ハロゲン化銀乳剤層中に請求項1、2、6又は10に記載のハロゲン化銀乳剤の少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項12】 支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、少なくとも1層の該ハロゲン化銀乳剤層中に請求項1、2、6又は10に記載のハロゲン化銀乳剤の少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。 30

【請求項13】 少なくとも感光性ハロゲン化銀、有機銀塩を含む熱現像性感光材料において、前記一般式(1)～(10)で表される化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする熱現像銀塩写真感光材料。

【請求項14】 請求項13に記載の熱現像銀塩写真感光材料をレーザー光で露光する事を特徴とする熱現像画像形成方法。

【請求項15】 請求項13に記載の熱現像銀塩写真感光材料を用いることを特徴とする白黒画像形成方法。

【請求項16】 請求項13に記載の熱現像銀塩写真感光材料を用いることを特徴とするカラー画像形成方法。 40

【請求項17】 前記一般式(1)～(10)で表される化合物の少なくとも1種を含有する記録層を有することを特徴とする光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は新規化合物、該化合物を含有することにより分光増感され、写真特性が改良されたハロゲン化銀乳剤、ハロゲン化銀感光材料、熱現像銀塩写真感光材料、光記録媒体及び画像形成方法に関 50

する。

【0002】

【従来の技術】染料や顔料として知られている色素は、繊維の染色材、樹脂や塗料の着色材、写真、印刷、複写機、プリンターにおける画像形成材、カラーフィルターの光吸収材などの様々な用途で広範に利用されている。近年ではインクジェット、電子写真、銀塩写真、感熱転写等を用いたカラーハードコピー用画像形成色素が種々提案され、またエレクトロニクスイメージングの進展に伴い、固体撮像管やカラー液晶テレビ用フィルター用色素や半導体レーザーを利用した光記録媒体用色素等の需要が増大しており、色素の利用分野が拡大している。銀塩写真用途において、感光性ハロゲン化銀乳剤(以下、ハロゲン化銀乳剤或は単に乳剤等とも称する)にある種の色素を加えるとハロゲン化銀乳剤の感光波長域が拡大され、光学的に増感されることは周知である。

【0003】この目的に用いられる色素は従来より多数の化合物が知られており、例えばティ・エイチ・ジェイムス著「ザ・セオリー・オブ・ザ・フォトグラフィック・プロセス」第4版(1977、マクミラン社、N. Y.) p. 194～234、フランシス・エム・ハーマー著「ザ・シアニン・ダイズ・アンド・リレイテッド・コンパウンズ」(1964、ジョン・ウイリイ・アンド・サンズ、N. Y.)、ディー・エム・スターマー著「ザ・ケミストリー・オブ・ヘテロサイクリック・コンパウンズ30巻」p. 441～(1977、ジョン・ウイリイ・アンド・サンズ、N. Y.)等に記載されているスチリル色素、ヘミシアニン色素、シアニン色素、メロシアニン色素、キサンテン色素等の各種色素が知られており、各種の複素環母核や芳香環と共役鎖の長さ、並びに置換基を選択、組み合わせることによって近紫外部から近赤外領域にかけて任意の吸収極大波長を有する色素に誘導されている。

【0004】これらの分光増感色素は単にハロゲン化銀乳剤の感光波長域を拡大するだけでなく、以下の諸条件を満足させるものでなければならない。

【0005】1) 分光増感域が適切であること

2) 分光増感効率が高いこと

3) 他の添加剤、例えば、安定剤、カブリ防止剤、塗布助剤、高沸点溶剤等との間に悪い相互作用がないこと

4) カブリ発生やガンマ変化等、示性曲線に悪影響を与えないこと

5) 増感色素を含有したハロゲン化銀写真感光材料を経時させたとき(特に、高温・高湿下に保存した場合)にカブリ等の写真性能を変化させないこと

6) 添加された感光色素が異なる感光波長域の層へ拡散して色濁りを起こさないこと

7) 現像定着水洗された後は感光色素が抜けて、色汚染を引き起こさないこと。しかしながら、従来開示されている分光増感色素は、未だこれら諸条件すべてを充分満



足する水準には至っていない。

【0006】また、近年、最終画像を生成するために、液体现像剤を使用しない、いわゆるドライ感光材料が調液フリーによる作業性や廃液レスによる環境保護の観点から、望まれていた。しかしながら、熱現像銀塩写真感光材料から得られる銀画像は、液体现像によるハロゲン化銀写真感光材料から得られる銀画像に比べ、感度、黒色性が低く、感度向上の為に新規分光増感色素が求められていた。

【0007】一方、近年、情報量の急速な増大に伴い、大容量の光記録媒体が脚光を浴びている。安価な半導体レーザーにより容易に、かつ高密度に情報記録できる有機光記録媒体を作製するために、赤色から近赤外領域の光を効率よく吸収する新規長波長吸収色素が望まれていた。

【0008】例えば、米国特許第2,447,332号には、縮合ベンゾチオフェン環を有するトリメチンシアニン色素が開示されている。しかしながら、該トリメチン色素はトリメチン鎖の中心のメチン鎖が無置換又はアルキル基を有する構造であるために、リサーチ・ディスクロージャー第17643、22～23頁、同18716、648頁、グラフィケ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊及びゼリクマン著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊等に記載されている従来公知のハロゲン化銀乳剤と組み合わせても、カブリ性及び残色性等の写真性能が共に不十分であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、新規化合物及びそれを感光色素として用いたことにより分光増感され、写真特性が改良されたハロゲン化銀乳剤、ハロゲン化銀感光材料、熱現像銀塩写真感光材料、光記録媒体及び画像形成方法の提供である。

【0010】

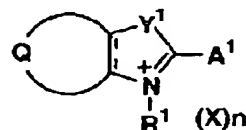
【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記構成により達成された。

【0011】1. 下記一般式(1)又は(2)で表される化合物の少なくとも1種とアスペクト比が2.0以上の平板状ハロゲン化銀粒子又は平均粒径が3.0 $\mu$ m以下の正常晶ハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

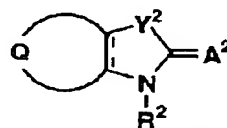
【0012】

【化6】

一般式(1)



一般式(2)



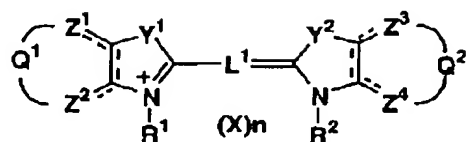
【0013】式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は各々、脂肪族基を表し、Qは5員又は6員の複素環を形成するのに必要な非金属原子群又は5員又は6員の複素環が縮合したベンゼン環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>は各々、共役鎖を介して結合してメチン色素を形成するのに必要な原子群を表す。Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子又は炭素原子を表す。Xは分子内の電荷を中和するのに必要なイオンを表し、nは分子内の電荷を中和するのに必要な数を表す。

【0014】2. 下記一般式(3)、(4)、(5)又は(6)で表される化合物の少なくとも1種とアスペクト比が2.0以上の平板状ハロゲン化銀粒子又は平均粒径が3.0 $\mu$ m以下の正常晶ハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

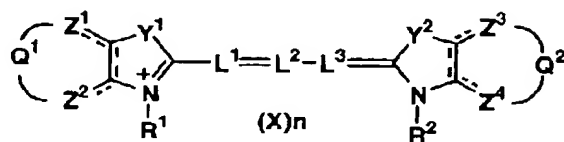
【0015】

【化7】

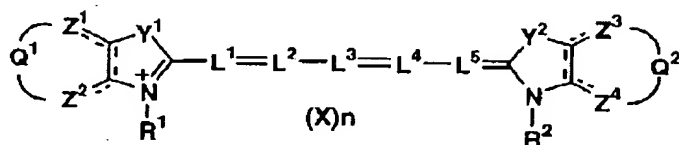
## 一般式(3)



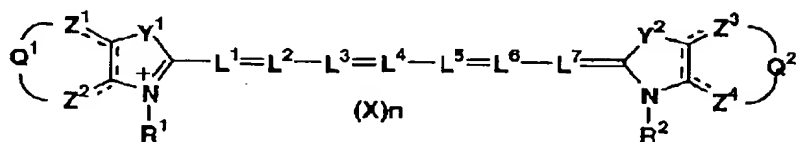
## 一般式(4)



## 一般式(5)



## 一般式(6)



【0016】式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は各々、脂肪族基を表し、 $Z^1 \sim Z^4$ は各々、炭素原子又は硫黄原子を表し、 $Q^1$ は $Z^1$ 、 $Z^2$ と共に、及び $Q^2$ は $Z^3$ 、 $Z^4$ と共に各々、チオフェン環又はベンゾチオフェン環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、 $Y^1$ 、 $Y^2$ は各々、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子、又は炭素原子を表す。L 40  
 $^1 \sim L^7$ はメチン基を表す。Xは分子内の電荷を中和する\*

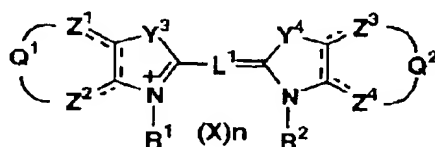
\*のに必要なイオンを表し、nは分子内の電荷を中和するのに必要な数を表す。

【0017】3. 下記一般式(7)で表されることを特徴とする化合物。

【0018】

【化8】

## 一般式(7)

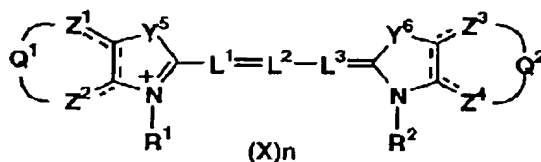


【0019】式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は各々、脂肪族基を表し、 $Z^1 \sim Z^4$ は各々、炭素原子又は硫黄原子を表し、 $Q^1$ は $Z^1$ 、 $Z^2$ と共に及び $Q^2$ は $Z^3$ 、 $Z^4$ と共に、各々、チオ

フェン環又はベンゾチオフェン環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、 $Y^3$ 、 $Y^4$ は各々、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子、又は炭素原子を表す。L 50

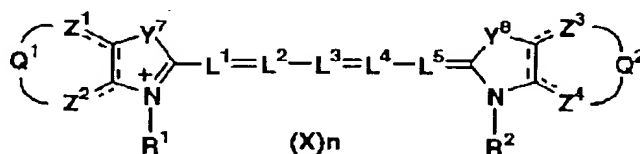
<sup>1</sup>はメチン基を表す。但し、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>の両方が硫黄原子でZ<sup>1</sup>とZ<sup>3</sup>が硫黄原子の場合又はY<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>の両方が硫黄原子でZ<sup>2</sup>とZ<sup>4</sup>が硫黄原子の場合には、L<sup>1</sup>は少なくとも1つの置換基を有する。Xは分子内の電荷を中和するのに必要なイオンを表し、nは分子内の電荷を中和する\*

## 一般式(8)

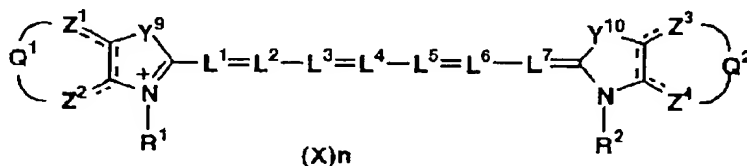


【0022】式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は各々、脂肪族基を表し、Z<sup>1</sup>～Z<sup>4</sup>は各々、炭素原子又は硫黄原子を表し、Q<sup>1</sup>はZ<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>と共に、及びQ<sup>2</sup>はZ<sup>3</sup>、Z<sup>4</sup>と共に、各々、チオフェン環又はベンゾチオフェン環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、Y<sup>5</sup>、Y<sup>6</sup>は各々、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子又は炭素原子を表す。L<sup>1</sup>～L<sup>3</sup>はメチン基を表す。但し、Y<sup>5</sup>、Y<sup>6</sup>の両方が窒素原子でZ<sup>1</sup>とZ<sup>3</sup>の両方が硫黄原子の場合、Y<sup>5</sup>、Y<sup>6</sup>の両方が窒素原子でZ<sup>2</sup>とZ<sup>4</sup>の両方が硫黄原子の場合、Y<sup>5</sup>、Y<sup>6</sup>の両方が炭素原子でZ<sup>1</sup>とZ<sup>3</sup>の両方が硫黄原子の場合又はY<sup>5</sup>、Y<sup>6</sup>の両方が炭素原子でZ<sup>2</sup>とZ<sup>4</sup>の両方が硫黄原子の場合には、L<sup>1</sup>～L<sup>3</sup>の少なくとも一つが置換基を有する。また、Y<sup>5</sup>、Y<sup>6</sup>の両方が硫黄原子でZ<sup>1</sup>とZ<sup>3</sup>の両方が硫黄原子の場合、Y<sup>5</sup>、Y<sup>6</sup>の両方が硫黄原子でZ<sup>2</sup>とZ<sup>4</sup>の両方が硫黄原子の場合又はY<sup>5</sup>、Y<sup>6</sup>、Z<sup>1</sup>～Z<sup>4</sup>のすべてが炭素原子でQ<sup>1</sup>及びQ<sup>2</sup>が共にベンゾチアゾール環を形成する場合には、L<sup>1</sup>～L<sup>3</sup>の少なくとも一つがハロゲン原子、アリール基、複素環基、アルケ※30

## 一般式(9)



## 一般式(10)



【0025】式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は各々、脂肪族基を表し、Z<sup>1</sup>～Z<sup>4</sup>は各々、炭素原子又は硫黄原子を表し、Q<sup>1</sup>はZ<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>と共に、及びQ<sup>2</sup>はZ<sup>3</sup>、Z<sup>4</sup>と共に、各々、チオフェン環又はベンゾチオフェン環を形成するのに必要

\*のに必要な数を表す。

【0020】4. 下記一般式(8)で表されることを特徴とする化合物。

【0021】

【化9】

※ニル基、アルキニル基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロアリールチオ基、アラールキル基、カルボキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アシル基、スルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、ヒドロキシ基、スチリル基、ニトロ基、シアノ基、スルホンアミド基、アミノ基、スルホ基、ホスフォノ基、スルファート基、スルフィノ基、スルホニルアミノカルボニル基、アシルアミノスルホニル基、アシルアミノカルボニル基、スルフィニルアミノカルボニル基から選択される置換基を有する。Xは分子内の電荷を中和するのに必要なイオンを表し、nは分子内の電荷を中和するのに必要な数を表す。

【0023】5. 下記一般式(9)又は(10)で表されることを特徴とする化合物。

【0024】

【化10】

な非金属原子群を表し、Y<sup>7</sup>、Y<sup>8</sup>は各々、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子又は炭素原子を表す。L<sup>1</sup>～L<sup>7</sup>はメチン基を表す。但し、Y<sup>7</sup>、Y<sup>8</sup>の両方が硫黄原子でZ<sup>1</sup>とZ<sup>3</sup>の両方が硫黄原子の場合、Y<sup>7</sup>、Y<sup>8</sup>の両

方が硫黄原子で $Z^2$ と $Z^4$ の両方が硫黄原子の場合、 $Y^2$ 、 $Y^{10}$ の両方が硫黄原子で $Z^1$ と $Z^3$ の両方が硫黄原子の場合又は $Y^2$ 、 $Y^{10}$ の両方が硫黄原子で $Z^2$ と $Z^4$ の両方が硫黄原子の場合には、 $L^1 \sim L^7$ の少なくとも一つは置換基を有する。 $X$ は分子内の電荷を中和するのに必要なイオンを表し、 $n$ は分子内の電荷を中和するのに必要な数を表す。

【0026】6. 前記一般式(7)、(8)、(9)又は(10)で表される化合物の少なくとも1種とアスペクト比が2.0以上の平板状ハロゲン化銀粒子又は平均粒径が $3.0 \mu m$ 以下の正常晶ハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【0027】7. 前記一般式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)又は(10)で表されることを特徴とする感光色素。

【0028】8. 前記一般式(3)、(5)、(6)又は(8)の $L^1 \sim L^7$ の少なくとも一つが置換基を有することを特徴とする化合物。

【0029】9. 前記一般式(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)又は(10)の $L^1 \sim L^7$ の少なくとも一つが環形成に関与していることを特徴とする化合物。

【0030】10. 前記7に記載の少なくとも1種の感光色素を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【0031】11. 支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、少なくとも1層の該ハロゲン化銀乳剤層中に前記1、2、6又は10に記載のハロゲン化銀乳剤の少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0032】12. 支持体上に少なくとも1層の感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、少なくとも1層の該ハロゲン化銀乳剤層中に前記1、2、6又は10に記載のハロゲン化銀乳剤の少なくとも一種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0033】13. 少なくとも感光性ハロゲン化銀、有機銀塩を含む熱現像性感光材料において、前記一般式(1)～(10)で表される化合物の少なくとも1種を含有することを特徴とする熱現像銀塩写真感光材料。

【0034】14. 前記13に記載の熱現像銀塩写真感光材料をレーザー光で露光する事を特徴とする熱現像画像形成方法。

【0035】15. 前記13に記載の熱現像銀塩写真感光材料を用いることを特徴とする白黒画像形成方法。

【0036】16. 前記13に記載の熱現像銀塩写真感光材料を用いることを特徴とするカラー画像形成方法。

【0037】17. 前記一般式(1)～(10)で表される化合物の少なくとも1種を含有する記録層を有することを特徴とする光記録媒体。

【0038】以下、本発明を更に具体的に説明する。

【0039】一般式(1)、(2)において $A^1$ 、 $A^2$ は

共役鎖を介して結合してメチン色素を形成するのに必要な原子群を表す。形成されるメチン色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素、アザシアニン色素、アザメロシアニン色素、アロポーラー色素等を挙げることができる。

【0040】一般式(1)～(10)で示される化合物に於て、 $R^1$ 、 $R^2$ で示される脂肪族基としては、例えば、炭素原子数1～10の分岐或は直鎖のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、*iso*-ペンチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基等)、炭素原子数3～10のアルケニル基(例えば、2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、4-ヘキセニル基等)、炭素原子数7～10のアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基等)が挙げられる。

【0041】一般式(1)～(10)において、 $R^1$ 、 $R^2$ で示される基は、更に、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、*iso*-ペンチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、デシル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、カルボキシフェニル基等)、複素環基(例えば、イミダゾリル基、チアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ピリジル基、ピロリル基、インドリル基、ピリミジニル基等)、アルケニル基(例えば、2-プロペニル基、3-ブテニル基、1-メチル-3-プロペニル基、3-ペンテニル基、1-メチル-3-ブテニル基、4-ヘキセニル基等)、アルキニル基(例えば、1-プロピニル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、*p*-トリルオキシ基等)、ヘテロアリールオキシ基(例えば、2-ピリジルオキシ基)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、2-ナフチルチオ基)、ヘテロアリールチオ基(例えば3-チエニルチオ)、アラルキル基(例えば、ベンジル基、3-クロロベンジル基等)、カルボキシ基、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等)、スルホニルアミノ基(例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等)、アシル基(例えば、アセチル基、ベンゾイル基等)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基等)、カルバモイル基(例えば、カルバモイル基、*N*、*N*-ジメチルカルバモイル基、*N*-モルホリノカルボニル基等)、スルファモイル基(スルファモイル基、*N*、*N*-ジメチルスルファモイル基、モルフォリノスルファモイル基等)、ヒドロキシ基、スチリル基、ニトロ基、シアノ基、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ブタンス

ルホンアミド基等)、アミノ基(例えばアミノ基、N、N-ジメチルアミノ基、N、N-ジエチルアミノ基等)、スルホ基、ホスフォノ基、スルファート基、スルフィノ基、スルホニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルホニルアミノカルボニル、エタンスルホニルアミノカルボニル基等)、アシルアミノスルホニル基(例えば、アセトアミドスルホニル、メトキシアセトアミドスルホニル基等)、アシルアミノカルボニル基(例えば、アセトアミドカルボニル、メトキシアセトアミドカルボニル基等)、スルフィニルアミノカルボニル基(例えば、メタンスルフィニルアミノカルボニル、エタンスルフィニルアミノカルボニル基等)等の置換基で置換されていても良い。

【0042】一般式(1)～(2)において、Qで形成される5員若しくは6員の複素環或いはベンゼン環と縮合した5員若しくは6員の複素環としては、チオフェン環、フラン環、ピロール環、3-ピロリン環、ピロリジン環、1,3-ジオキサラン環、ピラゾール環、2-ピラゾリン環、ピラゾリジン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、1,2,3-オキサジアゾール環、1,2,3-トリアゾール環、1,2,4-トリアゾール環、1,3,4-チアジアゾール環、4H-ピラン環、ピリジン環、ピペリジン環、p-ジオキサソラン環、モルホリン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペラジン環、s-トリアジン環、s-トリチアン環、ベンゾフラン環、インドール環、ベンゾチオフェン環、ベンズイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、

プリン環、キノリン環、イソキノリン環、クマリン環等を挙げることができ、更に前記R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>に置換してもよい置換基を置換していても良く、また飽和炭素環、ベンゼン環、ナフタレン環、複素環で縮合環を形成されていても良い。

【0043】一般式(3)～(10)において、Q<sup>1</sup>、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>で形成されるチオフェン環又はベンゾチオフェン環及び、Q<sup>2</sup>、Z<sup>3</sup>、Z<sup>4</sup>で形成されるチオフェン環又はベンゾチオフェン環は更に前記R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>に置換してもよい置換基を置換していても良く、また飽和炭素環、ベンゼン環、ナフタレン環、複素環で縮合環を形成されていても良い。

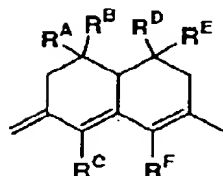
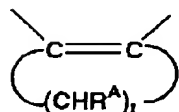
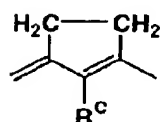
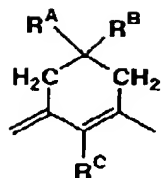
【0044】一般式(3)～(10)において、L<sup>1</sup>～L<sup>7</sup>は、各々独立に置換或いは非置換のメチン炭素を表し、これらメチン炭素に置換される基としては、前記R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>に置換してもよい置換基等を挙げることが出来る。

【0045】前記メチン炭素は隣接するメチン炭素、或は隔たったメチン炭素と各々、アルキレン基を介して結合して5員、6員の炭素環を形成することもでき、又前記メチン鎖に結合した複素環環を形成している窒素原子上の置換基と結合して5員、6員の含窒素複素環を形成することもできる。具体的例として以下のものが挙げられる。

【0046】

【化11】

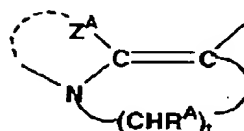
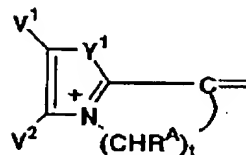
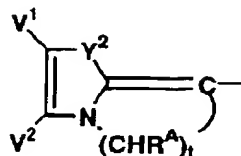
19



【0047】式中、 $Y^1$ 、 $Y^2$ は各々、酸素原子、硫黄原子、セレン原子又は炭素原子を表し、 $Z^A$ は5員又は6員の含窒素複素環基を形成するに必要な原子群を表し、飽和炭素環、ベンゼン環、ナフタレン環又は複素環で縮合されていても良い。 $R^A$ 、 $R^B$ 、 $R^D$ 及び $R^E$ は、各々、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 $R^C$ 及び $R^F$ は、各々、水素原子、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、複素環チオ基、アリール基、アミノ基、複素環基又はハロゲン原子を表し、 $t$ は2又は3の整数である。 $R^A$ 、 $R^B$ 、 $R^C$ 、 $R^D$ 、 $R^E$ 及び $R^F$ で示されるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等の炭素数1～3の低級アルキル基が挙げられ、アリール基としては、例えば、フェニル基、 $p$ -トリル基等が挙げられ、アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基等が挙げられ、アルキルチオ基としては、メチルチオ基等の基が挙げられ、アラルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基、 $m$ -プロモベンジル基等が挙げられ、複素環基としては、例えば、モルホリニル基、ピペリジニル基、ピロリジニル基、イミダゾリニル基、ピロリル基等の各基が挙げられる。

【0048】 $R^C$ 、 $R^F$ で示されるアミノ基としては、例えばN、N-ジメチルアミノ基、N、N-ジエチルアミ

20



ノ基等の各基が挙げられ、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素等の各原子が挙げられる。

【0049】 $X$ は、カチオン或いは酸アニオンを表し、カチオンの具体例としては、プロトン、有機アンモニウムイオン（例えば、トリエチルアンモニウム、トリエタノールアンモニウム等の各イオン）、無機カチオン（例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等の各カチオン）が挙げられ、酸アニオンの具体例としては例えば、ハロゲンイオン（例えば塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン等）、 $p$ -トルエンスルホン酸イオン、過塩素酸イオン、4フッ化ホウ素イオン、硫酸イオン等が挙げられる。 $n$ は、分子内塩を形成して電荷が中和される場合は0となる。

【0050】本発明のハロゲン化銀乳剤、ハロゲン化銀写真感光材料、熱現像銀塩写真感光材料及び光記録媒体等に用いられる前記一般式(1)～(10)で表される化合物はアゾール核を少なくとも1つの基本核として有する構造を持ち、共鳴系の極限構造において、アゾリリデン構造とアゾリウムイオン構造をとり得る。

【0051】前記一般式(1)～(10)で表される化合物の中で、モノメチン鎖を有する化合物としては、前記一般式(3)又は(7)で表される化合物が好ましく用いられ、特に好ましく用いられるのは前記一般式

(7) で表される化合物である。

【0052】前記一般式(1)～(10)で表される化合物の中で、トリメチン鎖を有する化合物としては、前記一般式(4)又は(8)で表される化合物が好ましく用いられ、特に好ましく用いられるのは前記一般式

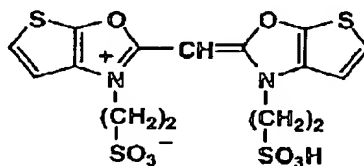
(8)で表される化合物である。

【0053】前記一般式(1)～(10)で表される化合物の中で、ペンタメチン鎖を有する化合物としては、前記一般式(5)又は(9)で表される化合物が好ましく用いられ、特に好ましく用いられるのは前記一般式

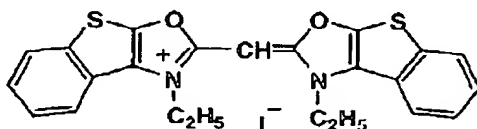
(9)で表される化合物である。

\*

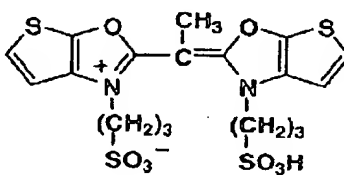
D-1



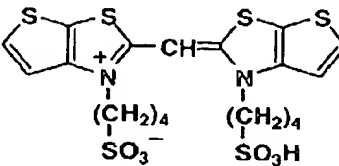
D-2



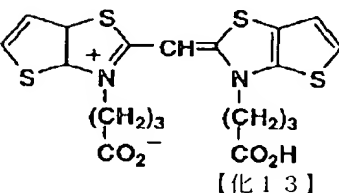
D-3



D-4



D-5



【0057】

\*【0054】前記一般式(1)～(10)で表される化合物の中で、ヘプタメチン鎖を有する化合物としては、前記一般式(6)又は(10)で表される化合物が好ましく用いられ、特に好ましく用いられるのは前記一般式(10)で表される化合物である。

【0055】以下に本発明に用いられる前記一般式

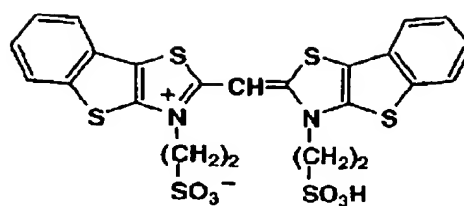
(1)～(10)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0056】

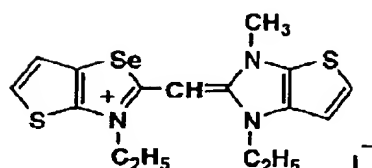
【化12】

【化13】

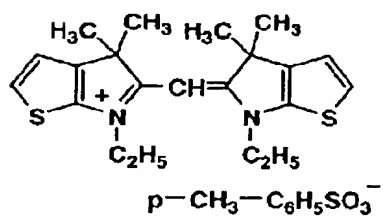
D-6



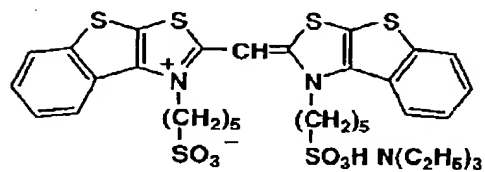
D-7



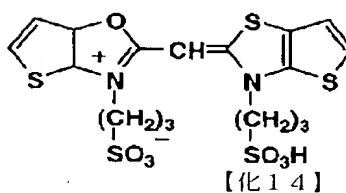
D-8



D-9

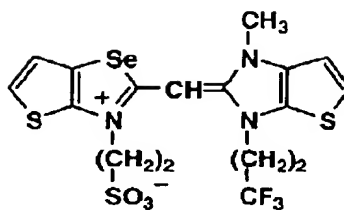


D-10

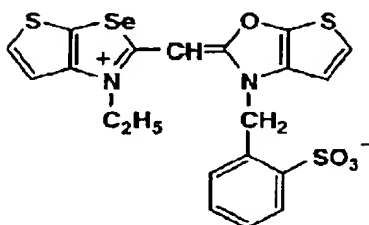




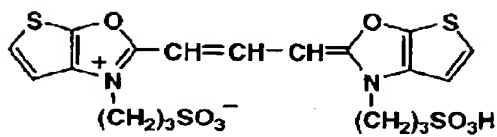
D-11



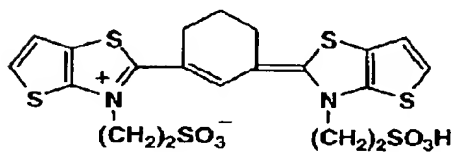
D-12



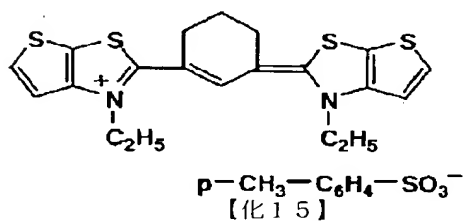
D-13



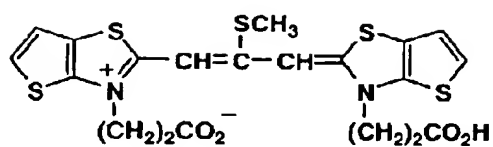
D-14



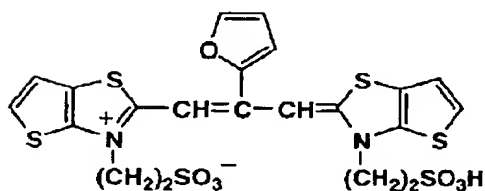
D-15



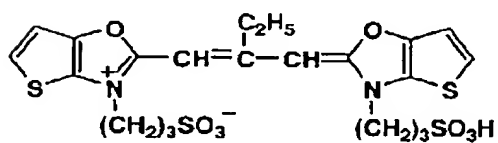
D-16



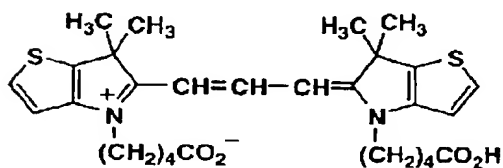
D-17



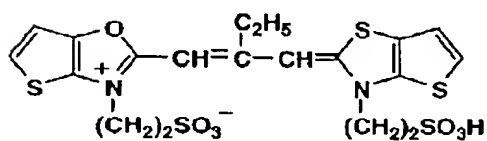
D-18



D-19



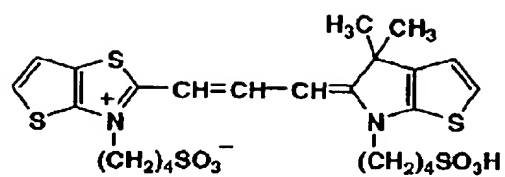
D-20



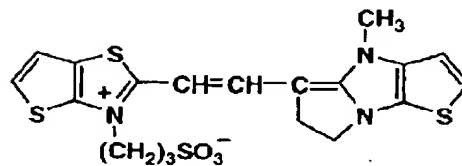
【0060】

【化16】

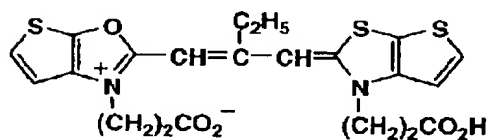
D-21



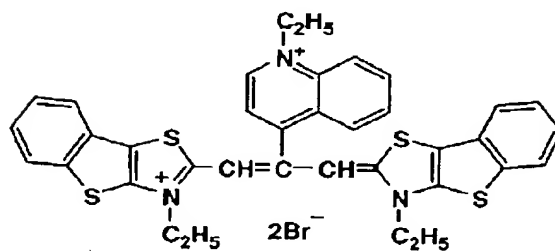
D-22



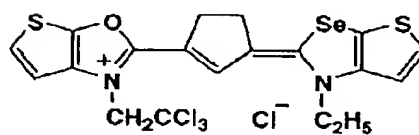
D-23



D-24



D-25

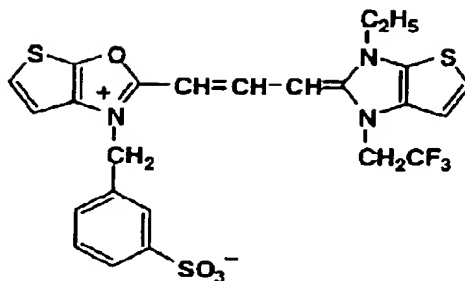


【0061】

【化17】

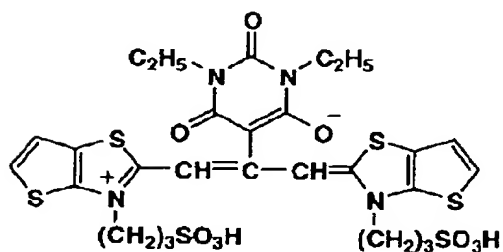
31

D-26

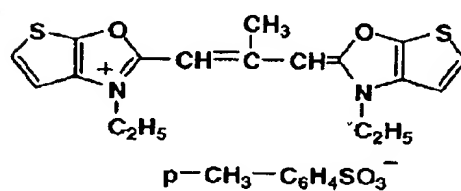


32

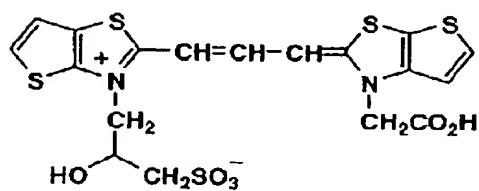
D-27



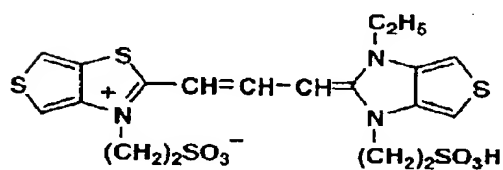
D-28



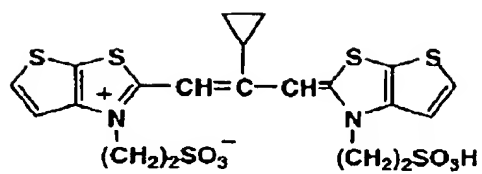
D-29



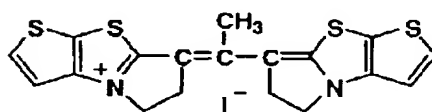
D-30



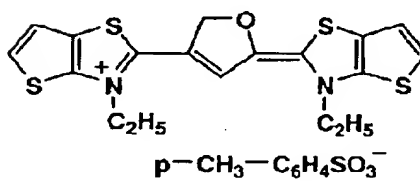
D-31



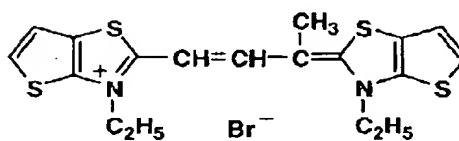
D-32



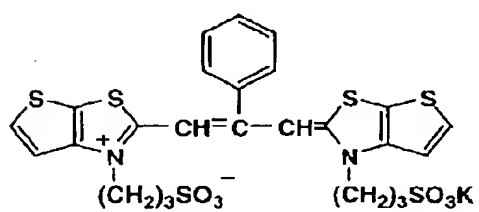
D-33



D-34



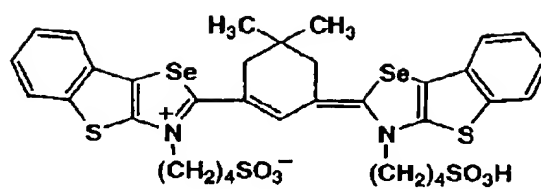
D-35



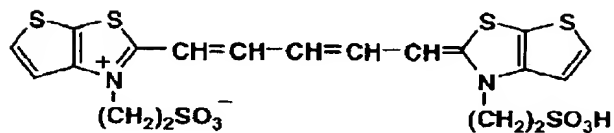
[0063]

[化19]

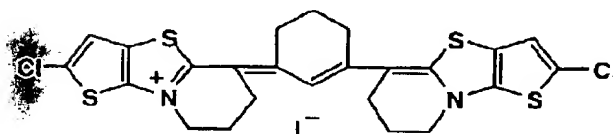
D-36



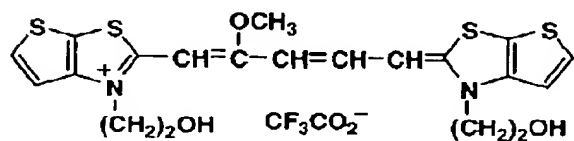
D-37



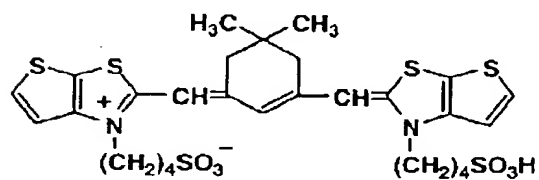
D-38



D-39



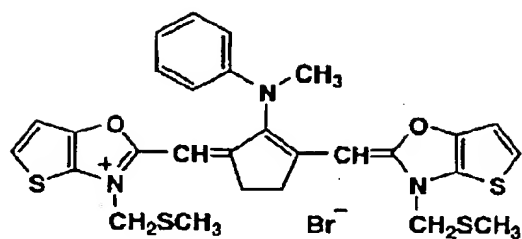
D-40



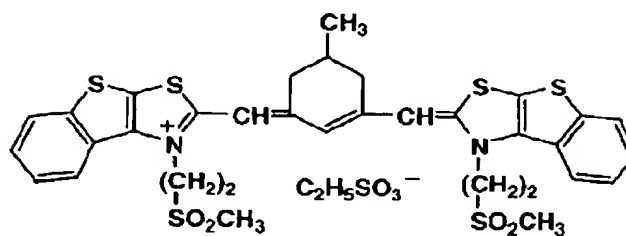
【0064】

【化20】

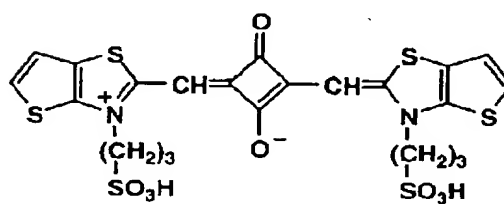
D-41



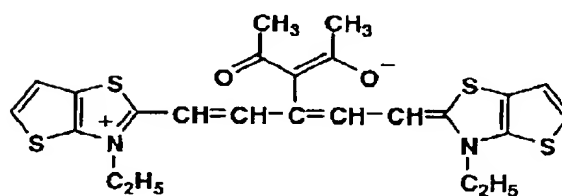
D-42



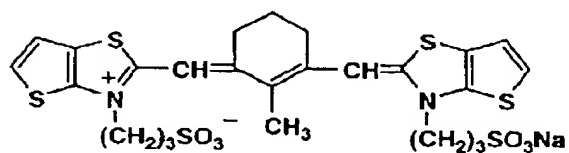
D-43



D-44



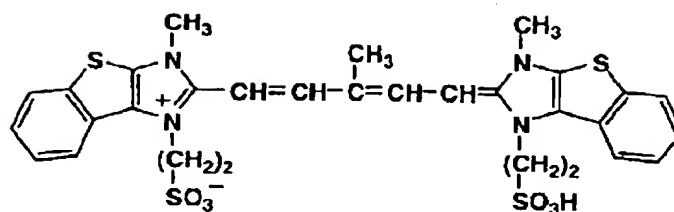
D-45



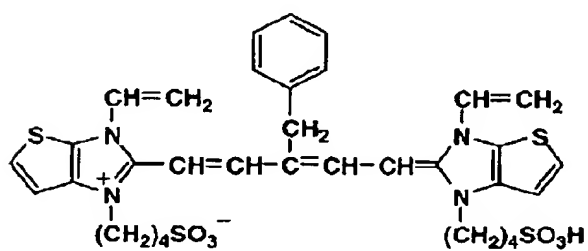
[0065]

[化21]

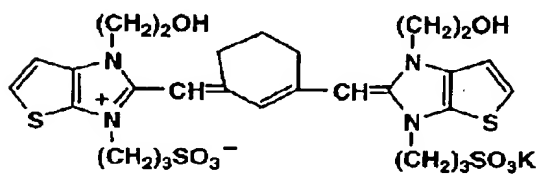
D-46



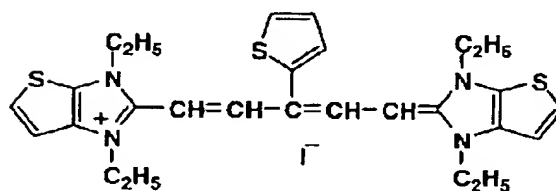
D-47



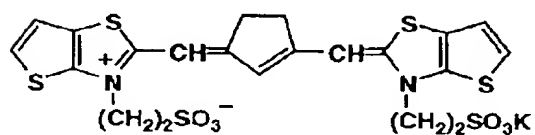
D-48



D-49



D-50



【0066】

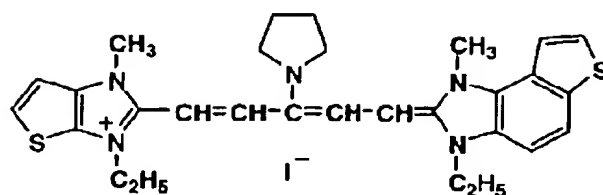
【化22】



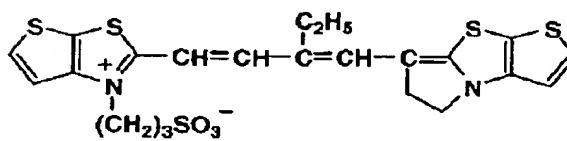
Cc1c(C)c(OC(=O)C=C(C(=O)OC)C=C(C=Cc2c3c(s2)sc(s3)N(CS(=O)(=O)O)C)C)OC(=O)c4c(C)c(C)OC(=O)c4

【化 2 3】

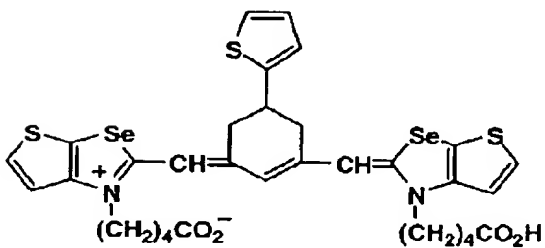
D-56



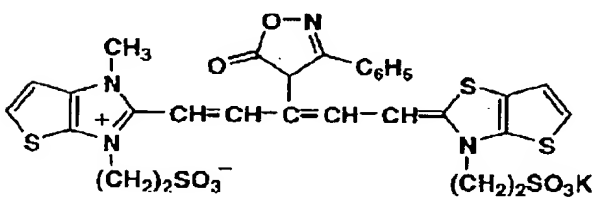
D-57



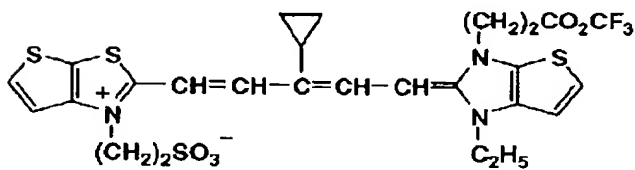
D-58



D-59



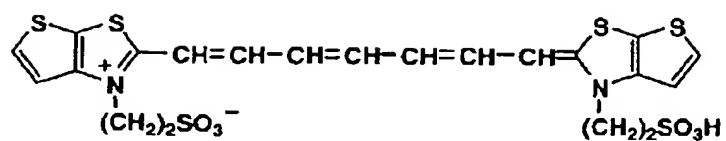
D-60



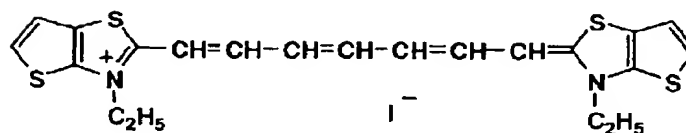
[0068]

[化24]

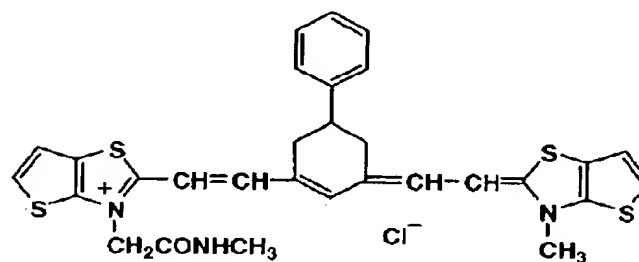
D-61



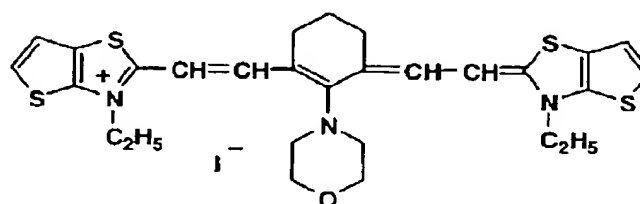
D-62



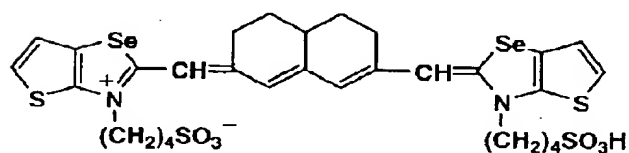
D-63



D-64



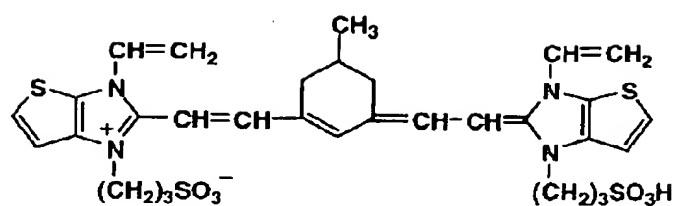
D-65



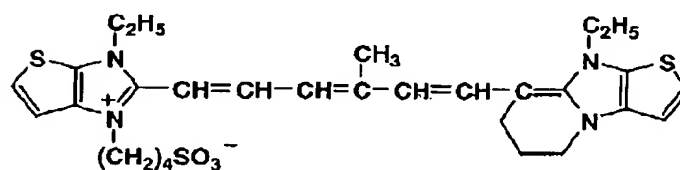
[0069]

【化25】

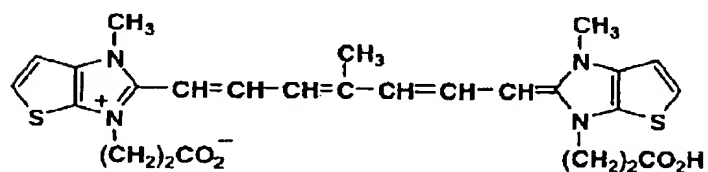
D-66



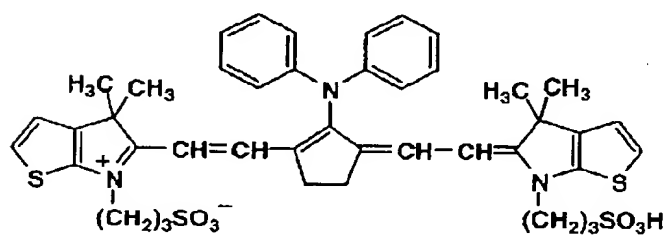
D-67



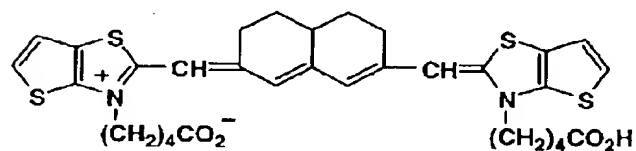
D-68



D-69



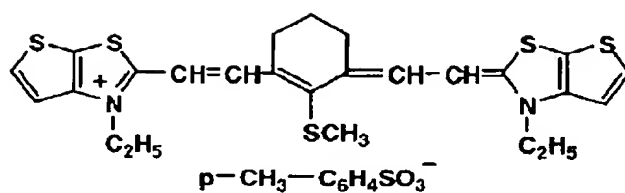
D-70



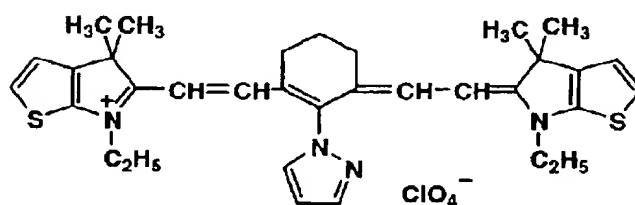
[0070]

[化26]

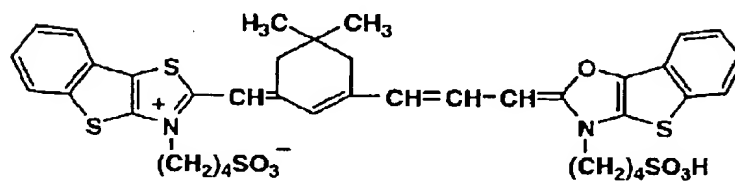
D-71



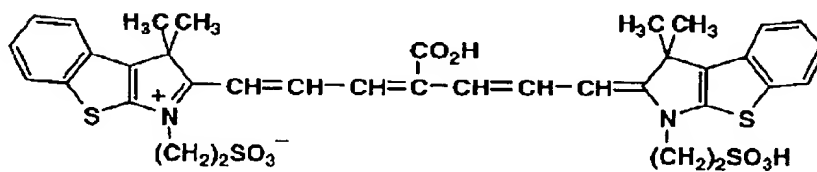
D-72



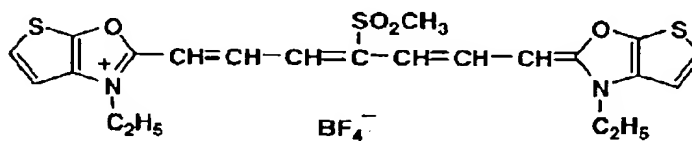
D-73



D-74



D-75



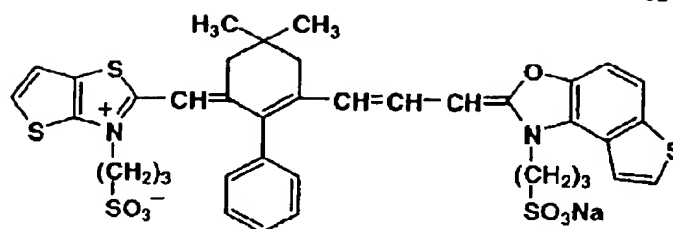
【0071】

【化27】

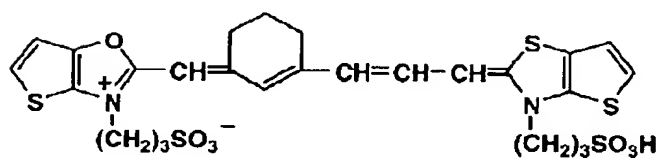
51

52

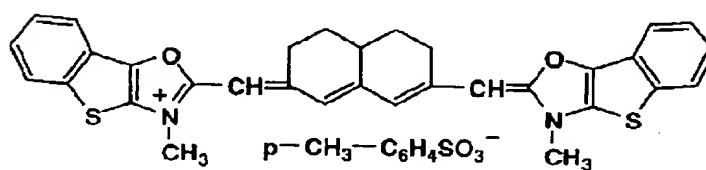
D-76



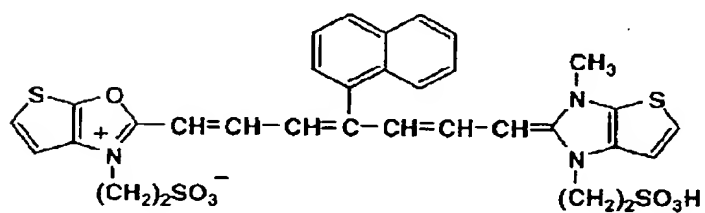
D-77



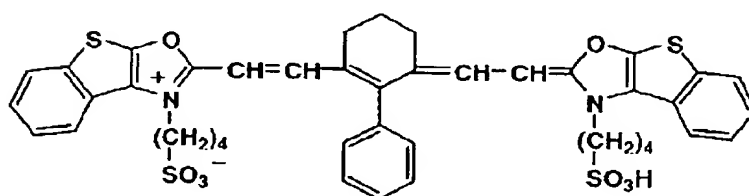
D-78



D-79



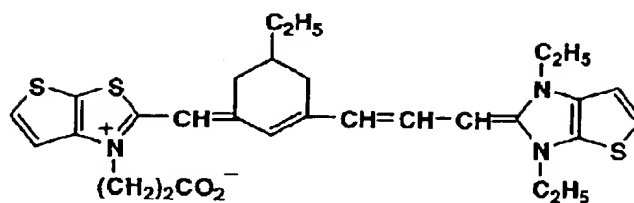
D-80



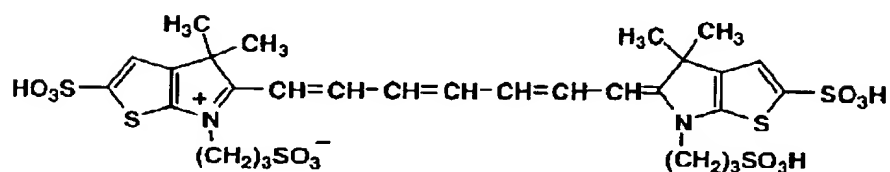
【0072】

【化28】

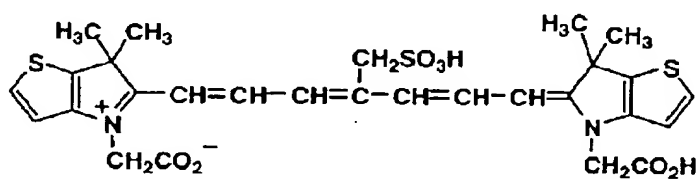
D-81



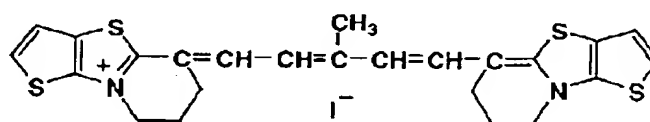
D-82



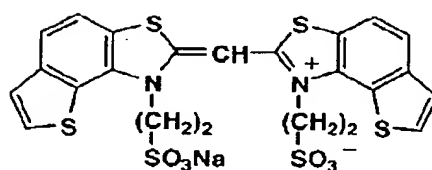
D-83



D-84



D-85

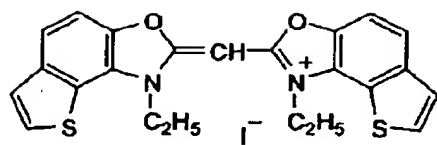


【0073】

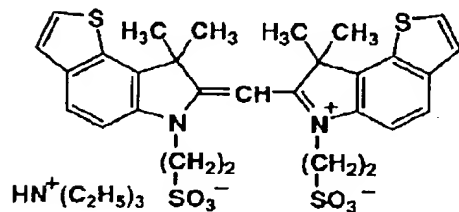
【化29】

55

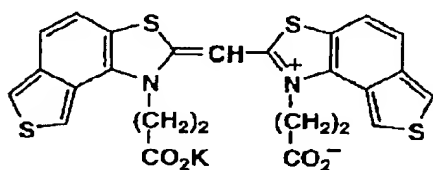
D-86



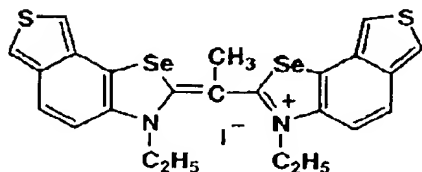
D-87



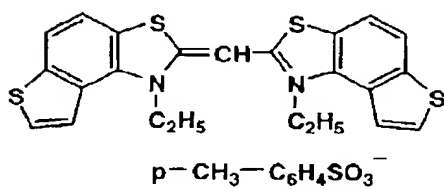
D-88



D-89



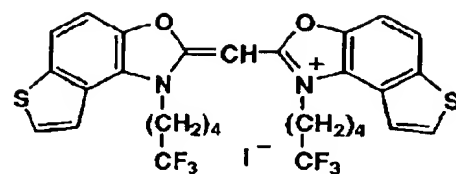
D-90



[0074]  
[化30]

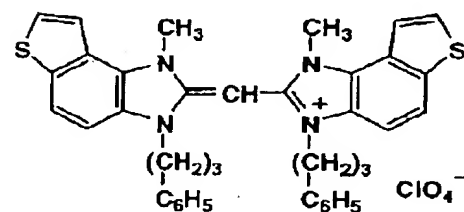
56

D-91



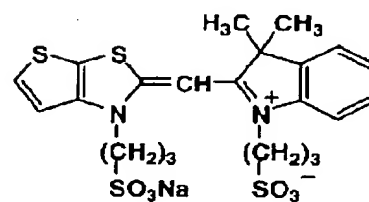
D-92

10

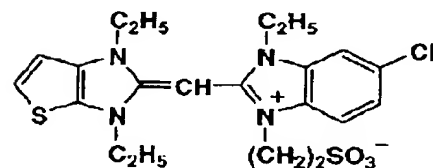


D-93

20

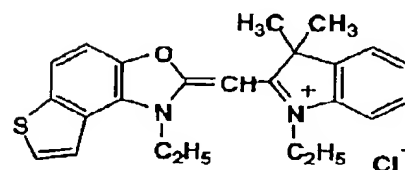


D-94



30

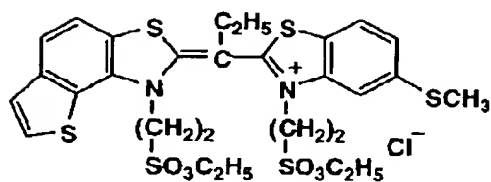
D-95



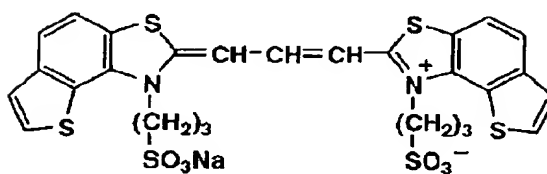
[0075]  
[化31]



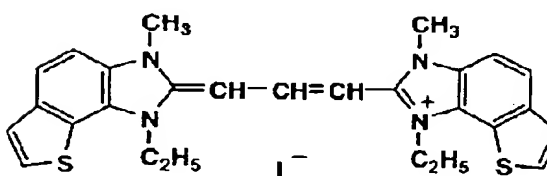
D-96



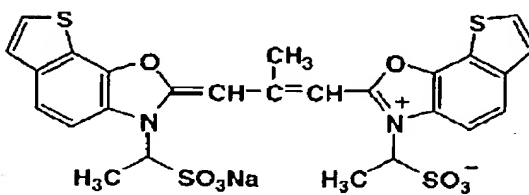
D-97



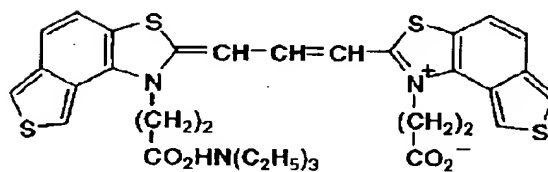
D-98



D-99



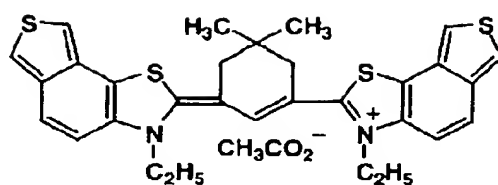
D-100



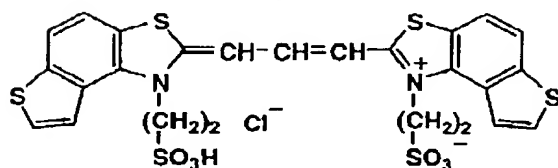
【0076】

【化32】

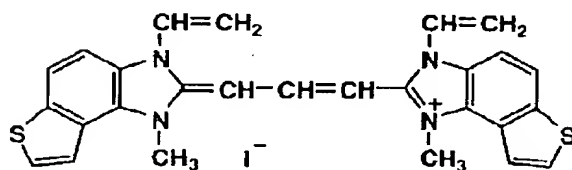
D-101



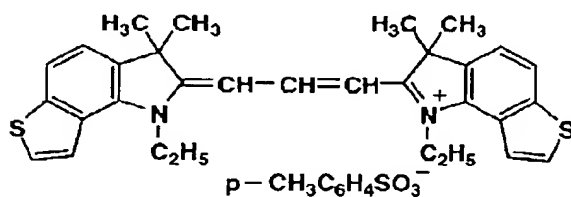
D-102



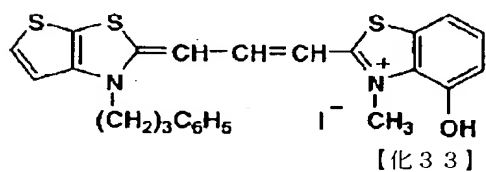
D-103



D-104



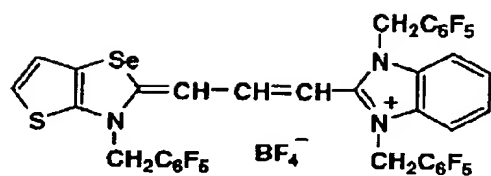
D-105



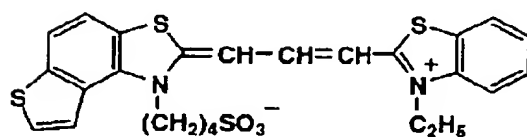
【0077】

【化33】

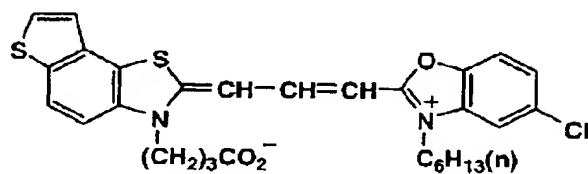
D-106



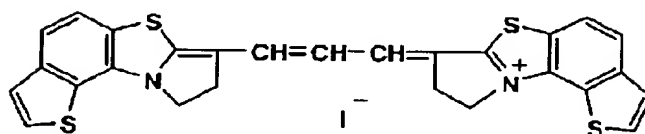
D-107



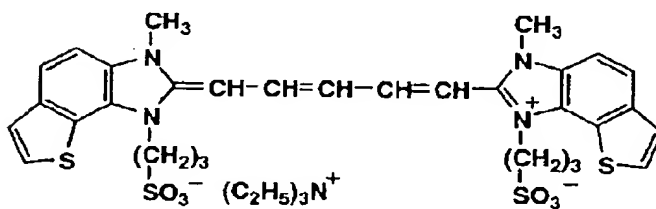
D-108



D-109



D-110

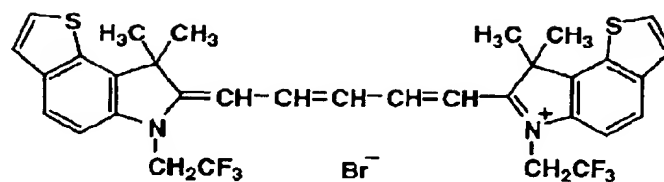


【0078】

【化34】

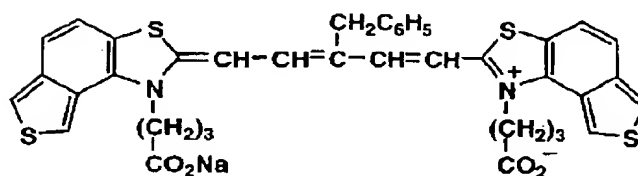
63

D-111

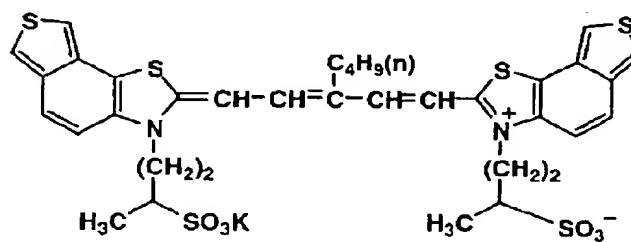


64

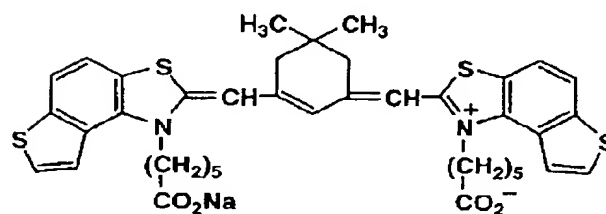
D-112



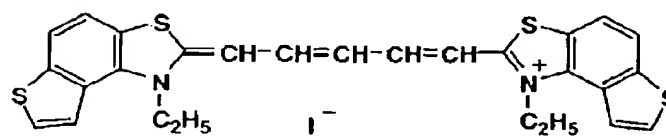
D-113



D-114



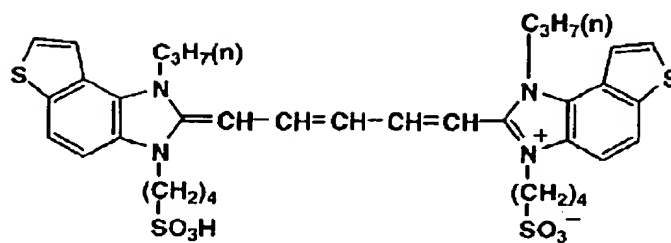
D-115



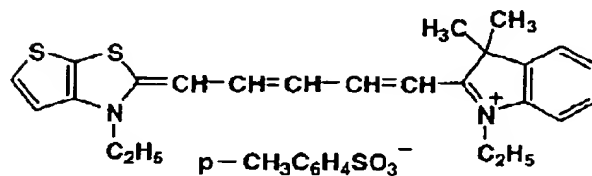
[0079]

[化35]

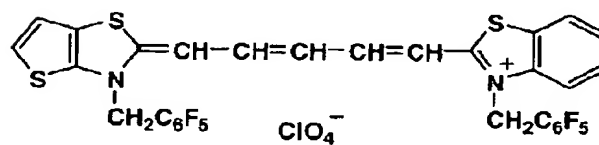
D-116



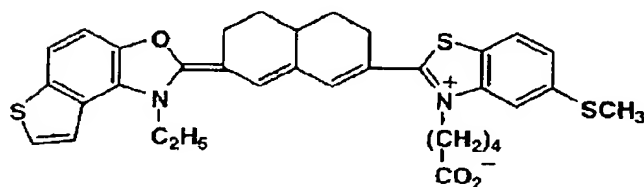
D-117



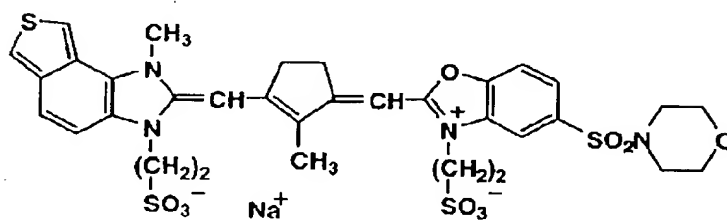
D-118



D-119

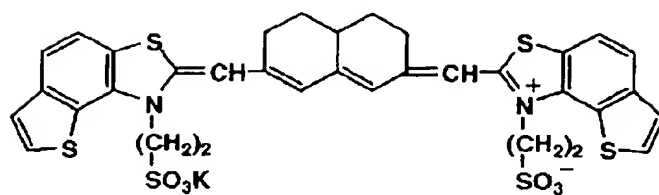


D-120

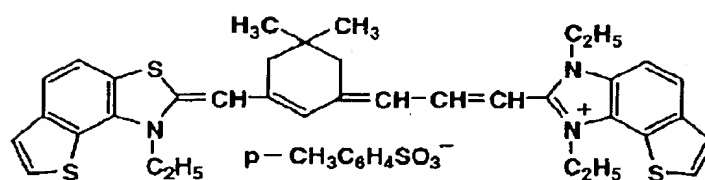


【0080】

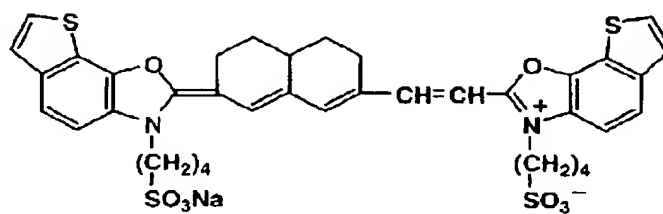
D-121



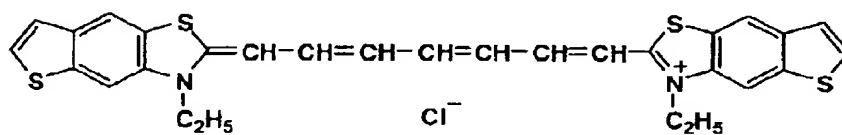
D-122



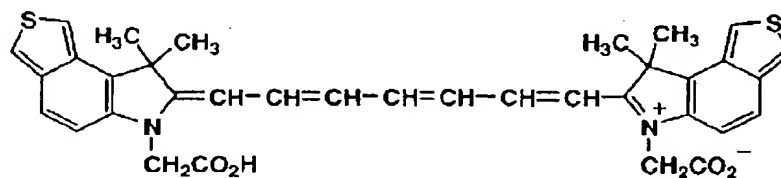
D-123



D-124



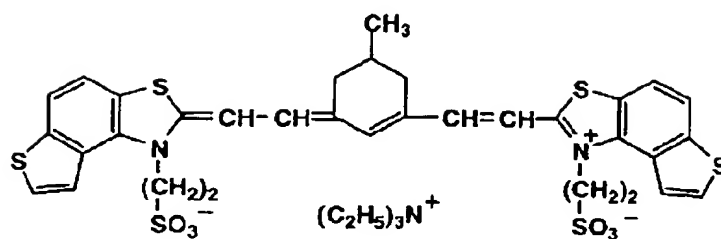
D-125



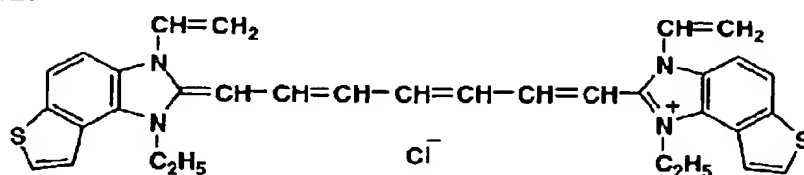
【0081】

【化37】

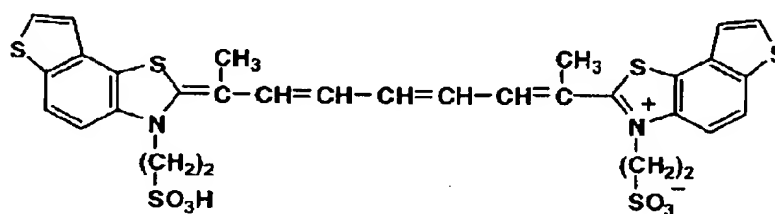
D-126



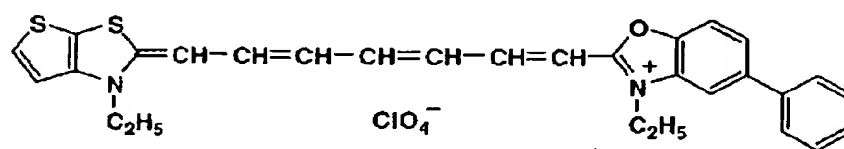
D-127



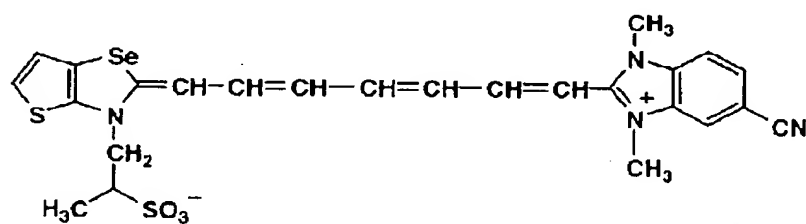
D-128



D-129



D-130

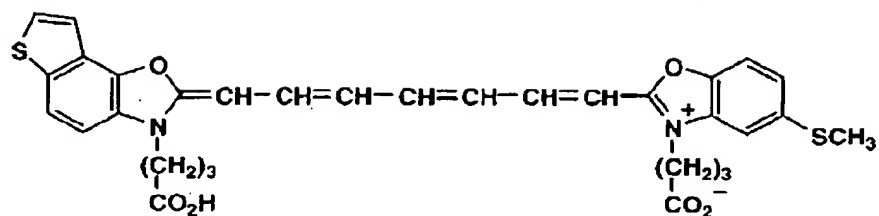


【0082】

【化38】

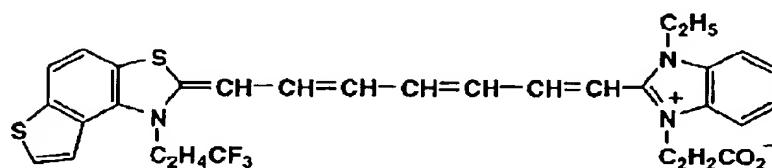
71

D-131

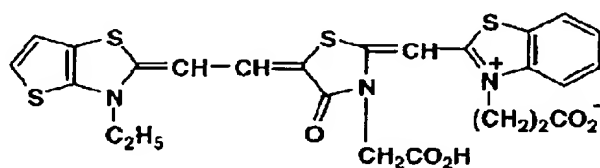


72

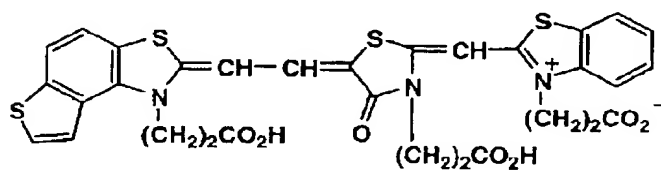
D-132



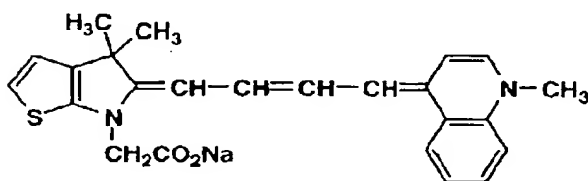
D-133



D-134



D-135



[0083]

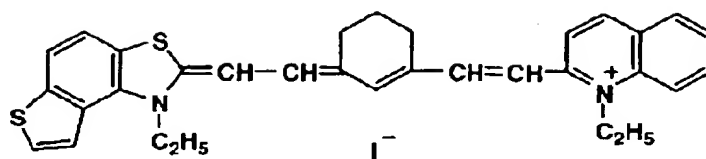
【化39】



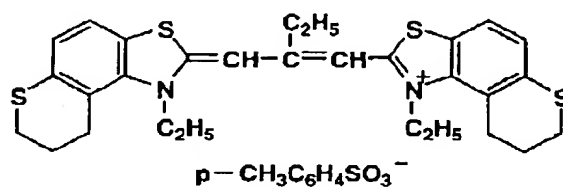
73

D-136

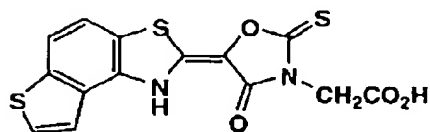
74



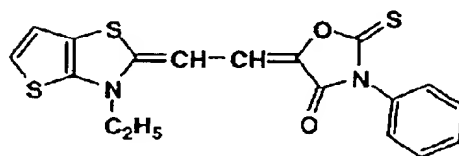
D-137



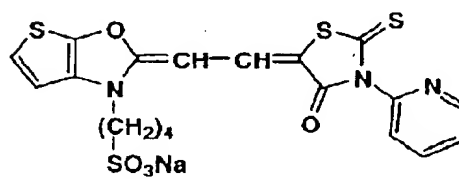
D-138



D-139



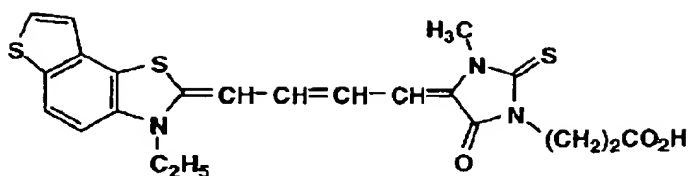
D-140



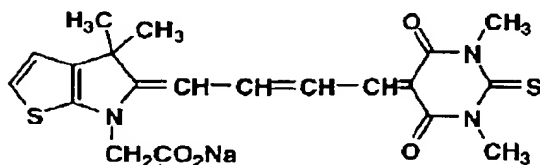
【0084】

【化40】

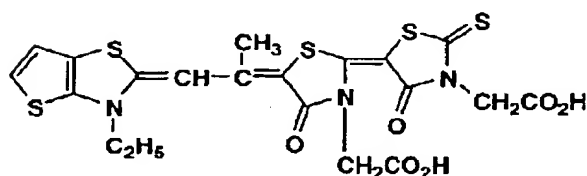
D-141



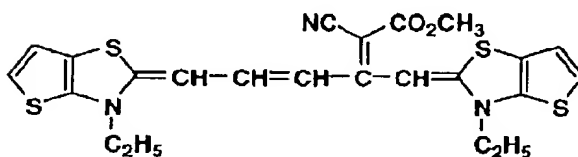
D-142



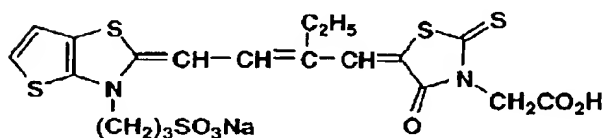
D-143



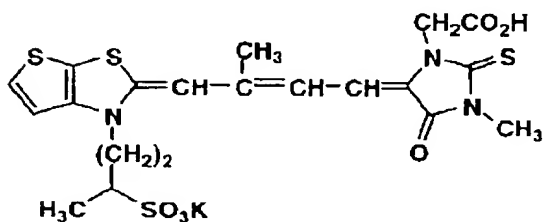
D-144



D-145



D-146



【0085】前記一般式(1)～(10)で示される化合物は、例えば、F. M. HAMER 著「シアニン・ダイズ・アンド・リレーテッド・コンパウンズ」(John Wiley & Sons, New York, London 1964, インター・サイエンス・パブリッシャーズ発刊)、D. M. STURMER 著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ・スペシャル・トピックス・インヘテロサイクリックケミストリー」(John Wiley & Sons, New York, London 1977)等に記載された従来公知の方法を参考にして合成す

ることができる。

【0086】本発明に用いられる前記一般式(1)～(10)で示される化合物は、従来公知の方法でハロゲン化銀乳剤に添加することができる。例えば、特開昭50-80826号、同50-80827号公報記載のプロトン化溶解添加方法、米国特許第3,822,135号明細書、特開昭50-11419号公報記載の界面活性剤と共に分散添加する方法、米国特許第3,676,147号、同3,469,987号、同4,247,627号明細書、特開昭51-59942号、同53-1

6624号、同53-102732号、同53-102733号、同53-137131号公報記載の親水性基質に分散して添加する方法、東独特許第143、324号明細書記載の固溶体として添加する方法、或はリサーチディスクロージャー21、802号、特公昭50-40659号、特開昭59-148053号公報に代表される色素を溶解する水溶性溶剤（例えば、水、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、アセトン、フッソ化アルコール等の低沸点溶媒、ジメチルフォルムアミド、メチルセルソルブ、フェニルセルソルブ等の高沸点溶媒）単独又はそれらの混合溶媒に溶解して添加する方法等を任意に選択使用して乳剤中に加えられる。前記一般式(1)で示される本発明に用いられる化合物の添加時期は、物理熟成から化学熟成終了塗布までの乳剤製造工程中の何れの段階であっても良いが、物理熟成から化学熟成終了までの間に添加されることが好ましい。

【0087】更に、高い分光感度を得るためには、物理熟成中、或は化学熟成工程において化学増感剤の添加に先立って、又は化学増感剤の添加直後に、本発明に用いられる化合物を添加することが好ましい。本発明に用いられる化合物の添加量は使用される条件や乳剤の種類に大きく依存して変化するが、ハロゲン化銀乳剤中の感光性粒子表面の単分子層被覆率が40%以上90%以下になるようにすることが好ましく、更には50%~80%の範囲が好ましい。尚、単分子層被覆率は50℃にて吸着等温線を作成したときの飽和吸着量を被覆率100%に相当する量として相対的に決める。

【0088】本発明のハロゲン化銀乳剤は従来公知のメチン色素を組み合わせて用いても良く、併用する使用比率は所望の感度を与える量で任意に選択できる。また、それ自身分光増感作用をもたない色素、或いは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、増感色素の増感作用を強める強色増感剤を乳剤中に含有させてもよい。増感色素としてはシアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素、ヘミオキソノール色素、オキソノール、メロスチリル及びストレプトシアニンを含むポリメチン染料等を挙げることができる。

【0089】本発明のハロゲン化銀乳剤は硫黄増感、セレン増感、テルル増感等のカルコゲン増感、還元増感及び貴金属増感を各々、単独或いは適宜組合わせて化学増感することができ、化学増感工程の条件、例えば、pH、pAg、温度、時間等については特に制限がなく、当業界で一般に行われている条件で行うことができる。

【0090】硫黄増感に於いては不安定硫黄化合物を用いることができ、具体的には、1、3-ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、1-エチル-3-(2-チアゾリル)チオ尿素などのチオ尿素誘導体、ローグニン誘導体、ジチカルバミン酸類、ポリスルフィド有機化

物、チオ硫酸塩、硫黄単体などが好ましい。尚、硫黄単体としては、斜方晶系に属する $\alpha$ -硫黄が好ましい。

【0091】その他米国特許第1、574、944号、同2、410、689号、同2、278、947号、同2、728、668号、同3、501、313号、同3、656、955号等の各明細書、西独出願公開(OLS)1、422、869号、特開昭56-24937号、同55-45016号公報等に記載されている硫黄増感剤を用いる事が出来る。

【0092】セレン増感に於いては不安定セレン化合物を用いることができ、例えば、米国特許第1、574、944号、同1、602、592号、同1、623、499号、特開昭60-150046号、特開平4-25832号、同4-109240号、同4-147250号等に記載されている。有用なセレン増感剤としては、コロイドセレン金属、イソセレンシアネート類（例えば、アリルイソセレンシアネート等）、セレノ尿素類（例えば、N、N-ジメチルセレノ尿素、N、N、N'-トリエチルセレノ尿素、N、N、N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロセレノ尿素、N、N、N'-トリメチル-N'-ヘプタフルオロプロピルカルボニルセレノ尿素、N、N、N'-トリメチル-N'-4-ニトロフェニルカルボニルセレノ尿素等）、セレノケトン類（例えば、セレノアセトン、セレノアセトフェノン等）、セレノアミド（例えば、セレノアセトアミド、N、N-ジメチルセレノベンズアミド等）、セレノカルボン酸類及びセレノエステル類（例えば、2-セレノプロピオン酸、メチル-3-セレノブチレート等）、セレノフォスフェート類（例えば、トリ-p-トリセレノフォスフェート等）、セレナイド類（ジメチルセレナイド、トリフェニルフォスフィンセレナイド、ペンタフルオロフェニル-ジフェニルフォスフィンセレナイド等）が挙げられる。特に好ましいセレン増感剤はセレノ尿素、セレノアミド類、セレナイド類である。

【0093】これらのセレン増感剤の使用技術の具体例は下記特許明細書に開示されている。米国特許第1、574、944号、同1、602、592号、同1、623、499号、同3、297、466号、同3、297、447号、同3、320、069号、同3、408、196号、同3、408、197号、同3、442、653号、同3、420、670号、同3、591、385号、フランス特許第2、693、038号、同2、093、209号、特公昭52-34491号、同52-34492号、同53-295号、同57-22090号、特開昭59-180536号、同59-185330号、同59-181337号、同59-187338号、同59-192241号、同60-150046号、同60-151637号、同61-246738号、特開平3-4221号、同3-24537号、同3-111838号、同3-116132号、同3-

148648号、同3-237450号、同4-16838号、同4-25832号、同4-32831号、同4-96059号、同4-109240号、同4-140738号、同4-140739号、同4-147250号、同4-184331号、同4-190225号、同4-191729号、同4-195035号、英国特許第255、846号、同861、984号、尚、H. E. Spencer等著Journal of Photographic science誌、31巻、158~169 (1983)等の研究論文にも開示されている。

【0094】テルル増感に於いては不安定テルル化合物を用いることができ、テルル増感剤及び増感方法については、米国特許第1、623、499号、同3、320、069号、同3、772、031号、同3、531、289号、同3、655、394号、英国特許第235、211号、同1、121、469号、同1、295、462号、同1、396、696号、カナダ特許第800、958号、特開平4-20464号等を開示されている。具体的にはフォスフィンテルリド類（例えば、ブチルジイソプロピルフォスフィンテルリド、トリブチルフォスフィンテルリド等）、テルロ尿素類（例えば、N、N-ジメチルエチレンテルロ尿素、N、N-ジフェニルエチレンテルロ尿素等）、テルロアミド類等が挙げられる。

【0095】貴金属増感に於いては、Research Disclosure誌307巻307105号などに記載されている金、白金、パラジウム、イリジウム、オスミウムなどの貴金属塩を用いる事ができる。有用な金増感剤としては、塩化金酸、チオ硫酸金、チオシアン酸金等の他に米国特許第2、597、856号、同5、049、485号、特公昭44-15748号、特開平1-147537号、同4-70650号等を開示されている有機金化合物などが挙げられ、他のカルコゲン増感と組み合わせるのが好ましい。

【0096】前記の種々の増感剤の添加方法は、使用する化合物の性質に応じて、水又はメタノール等の有機溶媒の単独又は混合溶媒に溶解して添加する方法でも、或いはゼラチン溶液と予め混合して添加する方法でも特開平4-140739号に開示されている方法、即ち有機溶媒可溶性の重合体との混合溶液の乳化分散物の形態で添加する方法でもよい。

【0097】本発明のハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀溶剤共存下で化学増感を施してもよい。本発明に用いられるハロゲン化銀溶剤としては、米国特許第3、271、157号、同3、574、628号、特開昭54-1019号、同54-158917号各公報等に記載された有機チオエーテル類、特開昭53-82408号、同55-77737号、同55-2982号各公報等に記載されたチオ尿素誘導体、特開昭53-144319

号公報に記載された酸素又は硫黄原子と窒素原子とに挟まれたチオカルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭54-100717号公報に記載されたイミダゾール類、亜硫酸塩、チオシアネート等が挙げられる。

【0098】還元増感に於いてはResearch Disclosure誌307巻307105号や特開平7-78685号などに記載されている還元性化合物を用いる事ができる。具体的には、アミノイミノメタンスルフィン酸（別名、二酸化チオ尿素）、ボラン化合物（例えば、ジメチルアミンボラン等）、ヒドラジン化合物（例えば、ヒドラジン、p-トリルヒドラジン等）、ポリアミン化合物（例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等）、塩化第1スズ、シラン化合物、レダクトン類（例えば、アスコルビン酸等）、亜硫酸ナトリウム、アルデヒド化合物、水素ガスなどが挙げられる。また、特願平8-277938号、同8-251486号、同8-182035号等を開示されている高pHや銀イオン過剰の雰囲気下で還元増感を施してもよい。

【0099】還元増感を施されたハロゲン化銀粒子を含むハロゲン化銀写真乳剤の安定剤としては後記する一般的な安定剤を用いることが出来るが、例えば特開昭57-82831号に開示されている酸化防止剤及び／又はV. S. Gahler著の論文[Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie Bd. 63, 133 (1969)]及び特開昭54-1019号に記載されているチオスルホン酸類を併用するとしばしば良好な結果が得られる。なお、これらの化合物の添加は結晶成長から塗布直前の調製工程までの乳剤製造工程のどの過程でもよい。

【0100】本発明においてハロゲン化銀乳剤は、化学熟成から塗布までの過程で、微粒子沃化銀が添加されてもよい。ここで化学熟成から塗布までの過程とは化学熟成中を含み、かつ塗布するまでの工程に微粒子沃化銀が添加されることを意味する。

【0101】更に本発明において用いられる微粒子沃化銀は、立方晶系の $\gamma$ -AgI又は六方晶系の $\beta$ -AgIの何れでもよく、これらの結晶構造であってもよく、これらの混合物であってもよい。

【0102】本発明に用いられる微粒子沃化銀の添加時期は、化学熟成工程から塗布の直前までの何れかの工程であればよいが、好ましくは化学熟成工程での添加である。

【0103】本発明において、化学熟成工程とは本発明の乳剤の物理熟成及び脱塩操作が終了した時点から化学増感剤を添加し、その後化学熟成を停止するための操作を施した時点までの間を指す。又、微粒子沃化銀の添加は時間間隔をとって数回に分けて行ってもよいし、微粒子沃化銀の添加後に、更に別の化学熟成済み乳剤を加え

てもよい。微粒子沃化銀を添加する際の本発明の乳剤液の温度は、30～80℃の範囲が好ましく、更には40～65℃の範囲が特に好ましい。

【0104】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤のハロゲン化銀粒子としては、臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀及び塩化銀等のハロゲン化銀粒子が任意に使用できるが、特に塩化銀含有率が60モル%以上の沃塩臭化銀、塩臭化銀若しくは塩化銀であることが本発明の効果を良好にそうする。

【0105】本発明に用いられるハロゲン化銀粒子としては、正常晶粒子やその他、如何なる形状の粒子も用いることができる。本発明に用いられる正常晶粒子とは、双晶面等の異方的成長を含まず等方的に成長した粒子を意味し、即ち、立方体、14面体、8面体、12面体のような形状を有する粒子であり、その他、旧状、じゃがいも状の形状の粒子も用いることができる。

【0106】以下、本発明に用いられるハロゲン化銀粒子の典型的例として平板状粒子について説明する。

【0107】本発明に用いられる平板状ハロゲン化銀粒子とは、結晶学的には双晶に分類される。双晶とは一つの粒子内に一つ以上の双晶面を有するハロゲン化銀結晶であるが、双晶の形態の分類はクラインとモイザーによる報文フォトグラフィシェ・コレスポンデンツ (Photographisches Korrespondenz) 99巻99頁、同100巻57頁に詳しく述べられている。

【0108】本発明で好ましく用いられる平板状ハロゲン化銀粒子は、主として偶数枚の平行な双晶面を有するものであり、これらの双晶面は互いに平行であっても平行でなくてもよいが、特に好ましくは2枚の双晶面を有するものである。

【0109】本発明に用いられる平板状ハロゲン化銀粒子は、粒子直径/厚さ(アスペクト比)の比の平均値(平均アスペクト比)が2以上である。本発明に用いられる平板状ハロゲン化銀粒子の平均アスペクト比としては2以上、12以下が好ましく、更に好ましくは3～8である。

【0110】本発明に用いられる上記平板状ハロゲン化銀粒子の結晶の外壁は、実質的に殆どが{111}面から成るもの、或いは{100}面から成るものであってもよい。また、{111}面と{100}面とを併せ持つものであってもよい。この場合、粒子表面の50%以上が{111}面であり、より好ましくは60%～90%が{111}面であり、特に好ましくは70～95%が{111}面である。{111}面以外の面は主として{100}面であることが好ましい。この面比率は増感色素の吸着における{111}面と{100}面との吸着依存性の違いを利用した[T. Tani, J. Imaging Sci. 29, 165 (1985年)]により求めることができる。

【0111】本発明に用いられる平板状ハロゲン化銀粒子は、多分散であっても単分散であってもよいが、単分散性であることが好ましい。具体的には

(粒径の標準偏差/平均粒径) × 100 = 粒径分布の広さ (%)

によって表せる相対標準偏差(変動係数)で分布の広さを定義したとき25%以下のものが好ましく、更に好ましくは20%以下のものであり、特に好ましくは15%以下である。

【0112】本発明において、平板状ハロゲン化銀粒子は六角形であることが好ましい。六角形の平板状粒子(以下六角平板粒子ともいう)とは、その主平面({111}面)の形状が六角形であり、その最大隣接比率が1.0～2.0であることを言う。ここで最大隣接比率とは六角形を形成する最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比である。本発明において、六角平板粒子は最大隣接比率が1.0～2.0であればその角が丸みを帯びていることも好ましい。角が丸味をおびている場合の辺の長さは、その辺の直線部分を延長し、隣接する辺の直線部分を延長した線との交点との間の距離で表される。また、更に角がとれ、ほぼ、円形の平板粒子となっていることも好ましい。

【0113】本発明において、六角平板粒子の六角形を形成する各辺は、その1/2以上が実質的に直線からなることが好ましい。本発明においては隣接比率が1.0～1.5であることがより好ましい。

【0114】本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は転位線を有していてもよい。該転位は例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng, 57 (1967)や、T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213 (1972)に記載の低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。即ち、乳剤から粒子に転位が発生する程の圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュに載せ、電子線による損傷(プリントアウト等)を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。このとき、粒子の厚みが厚いほど電子線が透過しにくくなるので、高圧型(0.25μmの厚さの粒子に対して200kV以上)の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。

【0115】このような方法により得られた粒子の写真より、各粒子についての転位の位置及び数を求めることができる。本発明に用いられるハロゲン化銀粒子の転位の位置は、ハロゲン化銀粒子の中心から外表面に向けて0.58L～1.0Lまでの領域に発生していることが望ましいが、より好ましくは0.80L～0.98Lの領域に発生しているものである。転位線の方法はおおよそ中心から外表面に向かう方向であるが、しばしば蛇行

している。

【0116】本発明においてハロゲン化銀粒子の中心とは、日本写真学会講演要集46～48頁掲載の井上等の要旨に示す方法と同様に、ハロゲン化銀微結晶をメタクリル樹脂中に分散して固化し、ミクロトームにて超薄切片とし、断面積が最大となったもの及びそれより90%以上の断面積を有する切片試料に着目し、断面に対して最小となる外接円を描いたときの円の中心である。本発明において中心から外表面までの距離は、前記円の中心から外に向けて直線を引いたとき粒子の外周と交わる点と円の中心との距離と定義する。

【0117】本発明に用いられるハロゲン化銀粒子の転位の数については、1本以上の転位を含む粒子が50%（個数）以上存在することが望ましく、転位線を有する平板粒子数の比率（数）が高いほど好ましい。

【0118】本発明において、粒径とは粒子の投影像を同面積の円像に換算したときの直径である。粒子の投影面積はこの粒子面積の和から求めることができる。何れも粒子の重なりが生じない程度に試料台上に分布されたハロゲン化銀結晶サンプルを、電子顕微鏡観察することによって得ることができる。

【0119】本発明に用いられる平板状ハロゲン化銀粒子の平均投影面積径は、該粒子の投影面積の円相当直径で表し、好ましくは0.30μm以上であるが、より好ましくは0.30μm～5μm、更に好ましくは0.40μm～2μmである。

【0120】粒径は該粒子を電子顕微鏡で1万～7万倍に拡大投影して、そのプリント上の投影時の面積を実測することによって得ることができる。

【0121】また平均粒径( $\phi_i$ )は測定粒径個数を $n$ とし、粒径 $\phi_i$ を有する粒子頻度を $n_i$ としたときに次式により求めることができる。

$$\text{【0122】平均粒径}(\phi_i) = \sum n_i d_i / n$$

（測定粒子個数は無差別に1,000個以上であるとす

る。）  
粒子の厚さは電子顕微鏡によって試料を斜めから観察することによって得ることができる。本発明に好ましく用いられる平板状粒子の好ましい厚みは0.03～1.0μmであり、より好ましくは0.05～0.5μmである。

【0123】本発明のハロゲン化銀粒子が有する平行な2以上の双晶面間の最も長い距離( $a$ )と粒子の厚み( $b$ )の比( $b/a$ )が5以上であることが好ましく、その比率が50%（数）以上であることが好ましい。

【0124】本発明に用いられる平板状ハロゲン化銀粒子は、均一組成であってもよいが、ハロゲン化銀粒子内に実質的にハロゲン組成の異なる少なくとも2つの層構造をもつコア/シェル型構造を有した粒子が感光性ハロゲン化銀乳剤層中に含有されてもよい。

【0125】本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、

いわゆるハロゲン変換型（コンバージョン型）の粒子であっても構わない。ハロゲン変換量は銀量に対して0.2モル%～2.0モル%が好ましく、変換の時期は物理熟成中でも物理熟成終了後でも良い。ハロゲン変換の方法としては、通常ハロゲン変換前の粒子表面のハロゲン組成よりも銀との溶解度積の小さいハロゲン水溶液又はハロゲン化銀微粒子を添加する。この時の微粒子サイズとしては0.2μm以下が好ましく、より好ましくは0.02～0.1μmである。

【0126】本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、例えば、特開昭60-138538号の実施例記載の方法のように種結晶上にハロゲン化銀を析出させる方法にて成長させることが好ましい。

【0127】本発明に用いられる平板状ハロゲン化銀乳剤を得るための、水溶性銀塩溶液と水溶性ハロゲン化物溶液を保護コロイドの存在化に供給して行うハロゲン化銀写真乳剤の製造方法において、（1）沃化銀含有率0～5モル%のハロゲン化銀沈澱生成の初期から1/2以上の期間、母液のpBrを2.5～0.7に保つ核粒子生成工程を設け、（2）該核粒子生成工程に続いて、母液にハロゲン化銀溶剤をハロゲン化銀1モル当たり10<sup>-6</sup>モル～2.0モル含有し実質的に単分散球形双晶であるハロゲン化銀種粒子を形成する種粒子形成工程を設けるか、又は該核粒子生成工程に続いて、母液の温度を40～80℃に昇温し、ハロゲン化銀双晶種粒子を形成する種粒子形成工程を設け、（3）次いで水溶性銀塩溶液と水溶性ハロゲン化物溶液及び/又はハロゲン化微粒子を加えて種粒子を肥大させる成育工程を設ける方法が好ましく用いられる。ここで母液とは、完成した写真乳剤に至るまでのハロゲン化銀乳剤の調合の場

に供される液（ハロゲン化銀乳剤も含有される）である。

【0128】前記の粒子生成工程において形成されるハロゲン化銀粒子は、0～5モル%の沃化銀から成る双晶粒子である。

【0129】本発明に用いられる種粒子形成工程の期間中に熟成を調整する目的で水溶性銀塩を加えても差し支えない。ハロゲン化銀種粒子を肥大させる種粒子育成工程は、ハロゲン化銀の沈澱中、オストワルド熟成中のpAg、pH、温度、ハロゲン化銀溶剤の濃度及びハロゲン化銀組成、銀塩及びハロゲン化物溶液の添加速度をコントロールすることにより達成される。

【0130】また、本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤の調製に当たって種粒子形成工程及び種粒子の成長時にアンモニア、チオエーテル、チオ尿素等の公知のハロゲン化銀溶剤を存在させることができる。

【0131】本発明に用いられる平板状ハロゲン化銀粒子を得るために、製造された種粒子を肥大させる条件としては例えば特開昭51-39027号、同55-142329号、同58-113928号、同54-48521号及び同58-49938号に記載のように、水溶

性銀塩溶液と水溶性ハライド溶液をダブルジェット法によって添加し、添加速度を粒子の肥大に応じて新核形成が起こらず、オストワルド熟成が起こらない範囲で徐々に変化させる方法を用いてもよい。種粒子を肥大させる別の条件として、日本写真学会昭和58年年次大会要旨集88項に見られるように、ハロゲン化銀微粒子を加え溶解、再結晶することにより肥大させる方法も用い得る。

【0132】成長に当たっては硝酸銀水溶液とハロゲン化物水溶液をダブルジェット法で添加することができるが、沃度は沃化銀として系内に供給することもできる。添加速度は新しい核が発生しないような速度で、かつオストワルド熟成によるサイズ分布の広がりが無い速度、即ち新しい核が発生する速度の30～100%の範囲で添加することが好ましい。

【0133】本発明のハロゲン化銀乳剤の製造に当たっては、製造時の攪拌条件が極めて重要である。攪拌装置としては特開昭62-160128号に示される添加液ノズルを攪拌機の母液吸入口に近く液中に設置した装置が特に好ましく用いられる。又、この際、攪拌回転数は400～1200rpmにすることが好ましい。

【0134】本発明に用いられるハロゲン化銀粒子の沃化銀含有率及び平均沃化銀含有率は、EPMA法(Electron Probe Micro Analyzer)を用いることにより求めることが可能である。この方法は乳剤粒子を互いに接触しないように良く分散したサンプルを作製し、電子ビームを照射する電子線励起によるX線分析より極小な部分の元素分析が行える。この方法により、各粒子から放射される銀及び沃度の特性X線強度を求めることにより個々の粒子のハロゲン組成が決定できる。少なくとも100個の粒子についてEPMA法により沃化銀含有率を求めれば、それらの平均から平均沃化銀含有率が求められる。

【0135】本発明のハロゲン化銀乳剤の製造において、種乳剤は種粒子の全投影面積の50%以上が平行な2枚以上の双晶面を有し、該種粒子の厚さの変動係数及び、該種粒子の双晶面間の最も長い距離(at)の変動係数がともに35%以下であることが好ましい。

【0136】種粒子の厚さのみの、或いは(at)のみの変動係数を35%以下としても、成長後の粒子の双晶面間距離(a)の変動係数を35%以下に抑えることはできず、両者が同時に成り立つことが必要である。

【0137】これは一般に双晶面は核生成の段階で形成されると考えられているが、成長時に形成されるものもあるためと考えられる。

【0138】更に本発明に用いられるハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程及び／又は成長する過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩

(錯塩を含む)、ロジウム塩(錯塩を含む)及び鉄塩(錯塩を含む)から選ばれる少なくとも1種の金属イオンを添加し、粒子内部に及び／又は粒子表面層にこれらの金属元素を含有させることができ、また適当な還元剤の雰囲気におくことにより粒子内部及び／又は粒子表面に還元増感核を付与できる。

【0139】また、粒子形成の所望の時点で添加した還元剤の作用を過酸化水素(水)及びその付加物、ペルオキソ酸塩、オゾン、 $I_2$ 等の酸化剤を所望の時点で添加することによって失活させ、還元剤を抑制又は停止することが好ましい。

【0140】酸化剤の添加時期は、ハロゲン化銀粒子形成時から化学増感工程までの間において任意に選べる。

【0141】本発明のハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子の成長の終了時に不要な可溶性塩類を除去してもよいし、或いは含有させたままでもよい。該塩類を除去する場合にはリサーチ・ディスクロージャー(以下RDと略す)No. 17643号II項に記載の方法に基づいて行うことができる。

【0142】尚、本発明内の粒子群を含有するハロゲン化銀乳剤層は、本発明の効果を損なわない範囲で種々の形状の粒子を含有してもよい。

【0143】本発明のハロゲン化銀乳剤は、感光材料の製造工程、保存中或いは処理中のカブリを防止し、写真性能を安定化する事を目的として、種々のカブリ防止剤、安定剤を含有させることができる。具体的には、テトラザインデン類、アゾール類、ベンゾチアゾリウム塩、ニトロインダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類、メルカプトピリミジン類、メルカプトトリアジン類、チオケト化合物、更にはベンゼンチオスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸アミド、ヒドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体を挙げることができる。

【0144】本発明のハロゲン化銀感光材料には、各種の写真用添加剤を用いることができる。公知の添加剤としては例えばリサーチ・ディスクロージャー(RD)No. 17643(1978年12月)、同No. 18716(1979年11月)及び同No. 308119(1989年12月)に記載された化合物が挙げられる。これら三つのRDに示されている化合物種類と記載箇所を以下に掲載した。

【0145】

【表1】

添加剤	RD-17643		RD-18716		RD-308119	
	頁	分類	頁	分類	頁	分類
化学増感剤	23	III	648 右上		996	III
増感色素	23	IV	648～649		996～998	IV A
減感色素	23	IV			998	IV B
染料	25～26	VIII	649～650		1003	VIII
現像促進剤	29	XXI	648 右上			
カブリ抑制剤・安定剤	24	IV	649 右上		1006～1007	VI
増白剤	24	V			998	V
硬膜剤	26	X	651 左		1004～1005	X
界面活性剤	26～27	XI	650 右		1005～1006	XI
帯電防止剤	27	XII	650 右		1006～1007	XIII
可塑剤	27	XII	650 右		1006	XII
スベリ剤	27	XII				
マット剤	28	XVI	650 右		1008～1009	XVI
バインダー	26	XXII			1003～1004	IX
支持体	28	XVII			1009	XVII

【0146】尚、本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられる乳剤は、乳剤層又はその他の層に現像薬、例えばアミノフェノール、アスコルビン酸、ピロカテコール、ハイドロキノン、フェニレンジアミン、ヒドラジン誘導体又は3-ピラゾリドンなどの現像主薬を含んでもよい。

【0147】本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いることのできる支持体としては、例えば前述のRD-17643の28頁及びRD-308119の1009頁に記載されているものが挙げられる。適当な支持体としてはポリエチレンテレフタレートフィルムなどで、これら支持体の表面は塗布層の接着をよくするために下塗層を設けたり、コロナ放電、紫外線照射などを施してもよい。

【0148】本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤には、カブリ防止剤、安定剤等を加えることができる。該乳剤のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。

【0149】乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜することができ、また、可塑剤、水不溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物（ラテックス）を含有させることができる。

【0150】カラー写真用感光材料の乳剤層には、カプラーが用いられる。

【0151】更に色補正の効果を有しているカラードカプラー、競合カプラー及び現像主薬の酸化体とのカップリングによって、現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることができる。

【0152】感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び／又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するか、若しくは漂白される染料が含有させられてもよい。

【0153】感光材料には、マット剤、滑剤、画像安定剤、界面活性剤、色カブリ防止剤、現像促進剤、現像遅延剤や漂白促進剤を添加できる。

【0154】支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バライタ紙、三酢酸セルロース等を用いることができる。

【0155】本発明のハロゲン化銀写真感光材料を用いて色素画像を得るには露光後、通常知られているカラー写真処理を行うことができる。

【0156】次に、本発明の熱現像銀塩写真感光材料について説明する。

【0157】本発明の熱現像銀塩写真感光材料に使用される感光性ハロゲン化銀は、シングルジェット法若しくはダブルジェット法などの写真技術の分野で公知の任意の方法により、例えばリップマン乳剤、アンモニア法乳剤、チオシアネート又はチオエーテル熟成乳剤などの乳剤として予め調製し、次いで本発明に用いられる他の成分と混合して本発明に用いる組成物中に導入される。

【0158】この場合に有機銀塩と感光性ハロゲン化銀の接触を十分に行わせるため、例えば、感光性ハロゲン化銀乳剤を作る時の保護ポリマーとして米国特許第3,706,564号、同3,706,565号、同3,713,833号、同3,748,143号、英国特許第1,362,970号各明細書に記載されたポリビニルアセタール類などのゼラチン以外のポリマーを用いる手段や、英国特許第1,354,186号明細書に記載されているように感光性ハロゲン化銀乳剤のゼラチンを酵素分解する手段又は米国特許第4,076,539号明細書に記載されているように感光性ハロゲン化銀粒子を界面活性剤の存在下で調製することによって保護ポリマーの使用を省略する手段などの各手段を適用することができる。

【0159】本発明の熱現像銀塩写真感光材料に使用される感光性ハロゲン化銀はまた英国特許第1,447,454号明細書に記載されているように、ハロゲン化剤と有機銀塩形成性成分とを共存させた混合液に銀イオン



溶液を注入することによって有機銀塩の生成とほぼ同時に生成させることができる。

【0160】更に他の方法としては、予め調製された有機銀塩の溶液若しくは分散液又は有機銀塩を含むシート材料に感光性ハロゲン化銀形成成分を作用させて、有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換させることもできる。このようにして形成された感光性ハロゲン化銀は有機銀塩と有効に接触して好ましい作用を呈する。上記の感光性ハロゲン化銀形成成分とは有機銀塩と反応して感光性ハロゲン化銀を生成しうる化合物であり、どのような化合物がこれに該当し有効であるかは次のとき簡単な試験で判別されることができる。即ち、有機銀塩と試験されるべき化合物とを混入し必要ならば加熱した後X線回折法によりハロゲン化銀に特有の回折ピークがあることを調べるものである。かかる試験によって有効であることが確かめられた感光性ハロゲン化銀形成成分としては、無機ハロゲン化物、オニウムハライド類、ハロゲン化炭化水素類、N-ハロゲン化合物、その他の含ハロゲン化合物があり、その具体例については米国特許第4,009,039号、同3,457,075号、同4,003,749号、英国特許第1,498,956号、同1,498,956号各明細書及び特開昭53-27027号、同53-25420号各公報に詳説されるが以下にその一例を示す。(1)無機ハロゲン化銀：例えばMX<sub>n</sub>で表されるハロゲン化物（ここでMは、H、NH<sub>4</sub>及び金属原子を表し、XはCl、Br及びIを表し、nはMがH及びNH<sub>4</sub>の時は1を、Mが金属原子の時はその原子価を表す。金属原子としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、水銀、錫、アンチモン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ロジウム、セリウムなどがある）。又臭素水などハロゲン分子も有効である。

【0161】(2)オニウムハライド類：例えばトリメチルフェニルアンモニウムブロマイド、セチルエチルジメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムブロマイドのような、第4級アンモニウムハライド：テトラエチルフォスフォニウムブロマイドのような第4級フォスフォニウムハライド；トリメチルスルホニウムアイオダイドのような第3級スルホニウムハライドなどがある。

【0162】(3)ハロゲン化炭化水素類：例えばヨードホルム、ブロモホルム、四臭化炭素、2-ブロム-2-メチルプロパンなどがある。

【0163】(4)N-ハロゲン化合物：例えばN-クロロこはく酸イミド、N-ブロムこはく酸イミド、N-ブロムフタルイミド、N-ブロムアセトアミド、N-ヨードこはく酸イミド、N-ブロムフタラゾン、N-ブロムオキサゾリノン、N-クロロフタラゾン、N-ブロムアセトアニリド、N、N-ジブロモベンゼンスルホンア

ミド、N-ブロモ-N-メチルベンゼンスルホンアミド、1,3-ジブロモ-4,4-ジメチルヒダントイン、N-ブロモウラゾールなどがある。

【0164】(5)その他の含有ハロゲン化合物：例えば塩化トリフェニルメチル、臭化トリフェニルメチル、2-ブロム酢酸、2-ブロムエタノール、二塩化ベンゾフェノンなどがある。

【0165】これらの感光性ハロゲン化銀形成成分は有機銀塩に対し化学量論的には少量が用いられる。通常その範囲は有機銀塩1モルに対し約0.001モル乃至約0.7モル、好ましくは約0.03モル乃至約0.5モルに設定される。感光性ハロゲン化銀形成成分は上記の範囲の中、2個以上併用されてもよい。感光性ハロゲン化銀形成成分を用いて有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換させる工程の反応温度、反応時間、反応圧力等の諸条件は広い範囲の中から、作製の目的に合わせて適宜選択し設定することができるが、通常その反応温度は約-20℃乃至約70℃、その反応時間は約0.1秒乃至約72時間、その反応圧力は大気圧に設定されるのが好ましい。また、この反応は後述する結合剤として使用されるポリマーの存在下に行われることが好ましい。この際のポリマーの使用量は有機銀塩1重量部当たり約0.01乃至100重量部、好ましくは約0.1乃至約10重量部である。

【0166】上記した各種の方法によって調製される感光性ハロゲン化銀は、例えば含硫黄化合物、金化合物、白金化合物、パラジウム化合物、銀化合物、スズ化合物、クロム化合物又はこれらの組み合わせによって化学増感することができる。この化学増感の手順については、例えば米国特許第4,036,650号、英国特許第1,518,850号各明細書、特開昭51-22430号、同51-78319号、同51-81124号各公報に記載されている。また感光性ハロゲン化銀形成成分により有機銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀に変換する態様においては米国特許第3,980,482号明細書に記されているような低分子量のアミド化合物を共存させておくことによって増感を達成することができる。

【0167】本発明の熱現像銀塩写真感光材料に使用される有機銀塩としては、(1)イミノ基を有する有機化合物の銀塩の例としては、サッカリン類の銀塩、ベンゾトリアゾール類の銀塩、フタラジノン類の銀塩、ベンゾオキサジノン類の銀塩、イミダゾール類の銀塩、テトラアザインデン類の銀塩、ペンタアザインデン類の銀塩など、(2)メルカプト基又はチオン基を有する有機化合物の銀塩の例としては、2-メルカプトベンゾオキサゾール類の銀塩、メルカプトオキサジアゾール類の銀塩、2-メルカプトベンゾチアゾール類の銀塩、2-メルカプトベンゾイミダゾール類の銀塩、2-メルカプトベンゾイミダゾール類の銀塩、3-メルカプト-4-フェニ

ルー1, 2, 4-トリアゾール類の銀塩など、(3)カルボキシル基を有する有機化合物の銀塩の例としては、脂肪族カルボン酸類の銀塩、芳香族カルボン酸類の銀塩(例えば安息香酸銀、フタル酸銀、フェニル酢酸銀、4'-n-オクタデシルオキシジフェニル-4-カルボン酸の銀塩など)などが挙げられる。

【0168】これらの有機銀塩の更に詳しい具体例及びここに記した以外の有機銀塩の例については、例えば米国特許第3, 457, 075号、同3, 549, 379号、同3, 785, 830号、同3, 933, 507号、同4, 009, 039号及び英国特許第1, 230, 642号各明細書又は特開昭50-93139号、同50-99719号、同52-141222号及び同53-36224号各公報の記載によって公知であり、本発明においても、これらの公知の有機銀塩の中から適宜選択して使用することができる。例えば、光触媒としてハロゲン化銀又は銀色素感光性コンプレックスを使用する場合には、上記の公知の有機銀塩の中から光に比較的安定なものを選択して用いる。その好ましい例としては炭素数10乃至40、特に18乃至33の長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が挙げられ、具体的にはラウリン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、ステアリン酸銀、アラキジン酸銀、ベヘン酸銀、リグノセリン酸銀、ペンタコサン酸銀、セロチン酸銀、ヘプタコサン酸銀、モンタン酸銀、メリシン酸銀、ラクセル酸銀などを例示することができる。

【0169】かかる有機銀塩の合成は、例えば米国特許第3, 457, 075号、同3, 458, 544号、同3, 700, 458号、同3, 839, 049号、同3, 960, 908号、英国特許第1, 173, 426号各明細書又は特開昭49-52626号、同51-122011号、同52-141222号各公報に記載された公知の種々の方法によって達成される。特に、有機銀塩形成時に米国特許第3, 700, 458号明細書又は特開昭53-32015号公報に記載されたポリマー類や、米国特許第3, 887, 597号明細書又は特開昭49-13224号公報に記載された含金属化合物を存在させておくと、有機銀塩の粒子形態、粒子サイズ及び又は写真性を改良できるので好ましい。これらの共存成分の使用量の好ましい範囲は、生成される有機銀塩1モルに対して、ポリマー類の場合約0.1g乃至100g特に約1g乃至約500g、含金属化合物の場合約 $10^{-6}$ モル乃至 $10^{-1}$ モルである。

【0170】上記のごとくして調製される有機銀塩の中でも、長径が約0.01ミクロン乃至10ミクロン、特に約0.1ミクロン乃至約5ミクロンの粒子サイズを有するものが好ましく使用される。

【0171】本発明において有機銀塩は、支持体 $1\text{m}^2$ 当たり銀量に換算して約0.1g乃至約4g、好ましくは約0.2g乃至約2.5gの範囲で用いられる。これ

は、適度な画像濃度を与えるに必要十分な量の範囲であって、この範囲より少なく用いると画素濃度が不足になるし、またこの範囲より多く用いても画像濃度は増加せず、かえってコスト高になる。

【0172】本発明の熱現像銀塩写真感光材料の乳剤層又はその他の層にはカプラーを用いることもでき、また乳剤層又はその他の層に現像薬、例えばアミノフェノール、アスコルビン酸、ピロカテコール、ヒドロキノン、フェニレンジアミン、3-ピラゾリドン又はヒドラジン誘導体等の現像主薬を含んでいても良い。

【0173】本発明の熱現像銀塩写真感光材料に用いられる還元剤としては、一般に知られているものが挙げられ、例えば、モノフェノール類、2個以上のフェノール基を有するポリフェノール類、モノナフトール類、ビスナフトール類、2個以上の水酸基を有するポリヒドロキシベンゼン類、2個以上の水酸基を有するポリヒドロキシナフタレン類、アスコルビン酸類、3-ピラゾリドン類、ピラゾリン-5-オン類、ピラゾリン類、フェニレンジアミン類、ヒドロキシルアミン類、ヒドロキノンモノエーテル類、ヒドロオキサミン酸類、ヒドラジド類、アミドオキシム類、N-ヒドロキシ尿素類などがあり、更に詳しくは例えば米国特許第3, 615, 533号、同3, 679, 426号、同3, 672, 904号、同3, 751, 252号、同3, 782, 949号、同3, 801, 321号、同3, 794, 488号、同3, 893, 863号、同3, 887, 376号、同3, 770, 448号、同3, 819, 382号、同3, 773, 512号、同3, 839, 048号、同3, 887, 378号、同4, 009, 039号、同4, 021, 240号、英国特許第1, 486, 148号若しくはベルギー特許第786, 086号各明細書及び特開昭50-36143号、同50-36110号、同50-116023号、同50-99719号、同50-140113号、同51-51933号、同51-23721号、同52-84727号若しくは特公昭51-35851号各公報に具体的に例示された還元剤があり、本発明はこのような公知の還元剤の中から適宜選択することができる。選択方法としては、実際に熱現像写真感光材料を作ってみてその写真性を評価することにより使用した還元剤の優劣を調べる方法が最も簡便であると考えられる。

【0174】上記した還元剤の中で、有機銀塩としては脂肪族カルボン酸銀を使用する場合に好ましい還元剤としては、2個以上のフェノール基がアルキレン基又はイオウによって連結されたポリフェノール類、特に該フェノール基のヒドロキシ置換位置に隣なる置換位置の少なくともひとつにアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、t-ブチル基、シクロヘキシル基など)又はアシル基(例えばアセチル基、プロピオニル基など)が置換したフェノール基の2個以上がアルキレン

基又はイオウによって連結されたポリフェノール類（例えば 1, 1-ビス（2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）-3, 5, 5-トリメチルヘキサン、1, 1-ビス（2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルフェニル）メタン、1, 1-ビス（2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル）メタン、2, 6-メチレンビス（2-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5-メチルフェニル-4-メチルフェノール）、6, 6'-ペンジリデン-ビス（2, 4-ジ-*t*-ブチルフェノール）、6, 6'-ペンジリデン-ビス（2-*t*-ブチル-4-メチルフェノール）、6, 6'-ペンジリデン-ビス（2, 4-ジメチルフェノール）、1, 1-ビス（2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）-2-メチルプロパン、1, 1, 5, 5-テトラキス（2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）-2, 4-エチルペンタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル）プロパンなどの米国特許第 3, 589, 903 号、同 4, 021, 249 号若しくは英国特許第 1, 486, 148 号各明細書及び特開昭 51-51933 号、同 50-36110 号、同 50-116023 号、同 52-84727 号若しくは特公昭 51-35727 号公報に記載されたポリフェノール化合物）；米国特許第 3, 672, 904 号明細書に記載されたビス-β-ナフトール類（例えば 2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル、6, 6'-ジブromo-2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル、6, 6'-ジニトロ-2, 2'-ジヒドロキシ-1, 1'-ビナフチル、ビス（2-ヒドロキシ-1-ナフチル）メタン、4, 4'-ジメトキシ-1, 1'-ジヒドロキシ-2, 2'-ビナフチルなど）；米国特許第 3, 801, 321 号明細書に記されているようなスルホンアミドフェノール又はスルホンアミドナフトール類（例えば 4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2-ベンゼンスルホンアミドフェノール、2, 6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノール、4-ベンゼンスルホンアミドナフトールなど）を挙げることができる。

【0175】本発明の熱現像銀塩写真感光材料に使用される還元剤の量は、有機銀塩や還元剤の種類、その他の添加剤によって種々変動するが、一般的には有機銀塩 1 モル当たり約 0.05 モル～約 1.0 モル、好ましくは約 0.1～約 3 モルが適当である。またこの量の範囲内において、上述した還元剤は、2 種以上併用されてもよく、熱現像銀塩写真感光材料中に内蔵される。

【0176】本発明の熱現像銀塩写真感光材料において、上述した各成分と共に色調性、色調付与剤若しくは賦活剤トナーと称せられる添加剤（以下色調剤と呼ぶ）が使用されることが望ましい。色調剤は有機銀塩と還元剤の酸化還元銀（像）生成反応の過程に、

生ずる画像を濃色特に黒色にする機能を有する。色調剤としては、既にきわめて多種の化合物が公知であるが、このほとんどのものはイミノ基、メルカプト基又はチオン基を有する化合物である。この中から使用する有機銀塩及び還元剤の種類にあわせて適当な色調剤を選択するのであるが、本発明の熱現像銀塩写真感光材料において好ましい色調効果を与えるものとしては、フタラジノン類（例えばフタラジノン、2-アセチルフタラジノン、2-カルバモイルフタラジノンなど）、2-ピラゾリン-5-オン類（例えば 3-メチル-2-ピラゾリン-5-オンなど）若しくはキナゾリノン類（例えばキナゾリノン、4-メチルキナゾリノンなど）ピリミジン類（例えば 6-メチル-2, 4-ジヒドロキシピリミジン類など）若しくは 1, 2, 5-トリアジン類（例えば 3-メチル-4, 6-ジヒドロキシ-1, 2, 5-トリアジンなど）、フタラジンジオン類（例えばフタラジンジオンなど）、環状イミド類（例えばサクシンイミド類、フタルイミド類又はウラゾール類、ベンゾオキサジンジオン類、ベンゾチアジンジオン類、ナフタルイミド類）などのイミノ基を有する複素環式化合物が挙げられる。これらの色調剤は 2 種以上併用してもよく、例えば特開昭 53-1020 号及び同 53-55115 号各公報に記載されているようにフタラジノンと組合わせてベンゾオキサジンジオン類、ベンゾチアジンジオン類若しくはフタルイミド類を併用することにより高温高湿下での貯蔵に由来する色調効果の劣化を防止することができる。

【0177】また米国特許第 3, 847, 612 号及び同 3, 994, 732 号各明細書に記載されているようにフタル酸、ナフトエ酸若しくはフタルアミド酸とイミダゾール類若しくはフタラジン類を併用して色調剤として用いることもできる。

【0178】色調剤を用いる場合、その使用量は有機銀塩 1 モル当たり約 0.0001 モル乃至約 2 モル、特に約 0.0005 モル乃至約 1 モルの範囲が好適である。

【0179】本発明の熱現像銀塩写真感光材料に用いられる各成分はバインダーとしての少なくとも一種のコロイド中に分散せられる。好適なバインダーには疎水性の高分子材料を挙げることができるが、場合によっては親水性の高分子材料を併用又は単独で使用することもできる。バインダーとして用いられる高分子材料は塗布又は流延したときに透明若しくは半透明でかつ無色、白色若しくは淡色の層又は層を与えるものが好ましい。例えば、ゼラチンの如き蛋白質、セルロース誘導体、デキストランの如きポリサッカライド又はアラビアゴムなどの天然高分子材料や、合成高分子材料などがあるが、その中でもポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、エチルセルロース、塩化ビニリデン-塩化ビニルコポリマー、ポリメチルメタクリレート、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、セルロースアセテートブチレート、ゼラチン又はポリビニルアルコールが特に好ましく用いられる。

必要によってこれらの高分子材料を2種以上併用してもよい。かかる高分子材料の使用量は、その中に分散せしめた成分を担持せしめるに十分な量即ちバインダーとして有効な量の範囲で用いられる。その範囲は当業者によって適宜決定できるものであるが、一例として少なくとも有機銀塩を分散担持せしめる場合は、有機銀塩に対し重量比で約10対1乃至1対10、特に約4対1乃至1対4の範囲で用いられる。

【0180】本発明の熱現像銀塩写真感光材料の各成分を含む組成物は、使用したバインダーが自己支持性を有する膜を与えるものである場合には公知の流延法に従って各成分を担持する膜として成形されてよいが、通常好ましくは、広範な材料から選択された各種の支持体上に一層又は2層以上に分割されて塗布された熱現像感光材料として完成する。この支持体の素材としては各種高分子材料、ガラス、ウール布、コットン布、紙、金属（例えばアルミニウム）などが挙げられるが、情報記録材料としての取扱上可撓性のあるシート又はコイルに加工できるものが好適である。従って、本発明の熱現像銀塩写真感光材料における支持体としては、プラスチックフィルム（例えばセルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、トリアセテートフィルム又はポリカーボネートフィルム）又は紙（一般の紙の他に、例えば写真用原紙、コート紙若しくはアート紙のような印刷用原紙、バライタ紙、レジン（コーティッド）紙、ベルギー特許第784、615号明細書に記されているようなポリサッカライドなどでサイジングされた紙、二酸化チタンなどの顔料を含有するピグメント紙、ポリビニルアルコールをサイジングした紙）が特に好ましい。

【0181】次に本発明に用いられる前記一般式（1）～（10）で表される化合物を用いた光記録媒体について説明する。

【0182】本発明の光記録媒体を構成する基板としては、記録・再生に用いるレーザ光の波長領域（600～900nm）において実質的に透明（透過率が80%以上）であることが必要とされる。基板の形状としては、通常のコンパクトディスクとして用いる場合において、厚さ1.2mm程度、直径80～120mm程度とされる。基板を構成する材料としては、例えばポリメチルメタクリレート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、ポリサルフォン樹脂、メチルペンテンポリマー等の透明性樹脂、ガラスなどが挙げられる。なお、基板の外表面、内表面、内・外周面には、必要に応じて酸素遮断性被膜が形成されていてもよい。また、記録層が形成される基板上には、トラッキング用のグルーブが形成されていることが好ましい。

【0183】本発明の光記録媒体に使用される前記一般式（1）～（10）で表される化合物を用いた記録層

は、レーザ光の波長領域における消衰係数 $k$ が光記録媒体の記録層として好ましいものとなり、記録のために好適な光吸収性と再生のために好適な反射率とを兼ね備えたものとなる。ここに、レーザ光の波長領域における記録層の消衰係数 $k$ が過大である場合には、反射率の低下を招き、反射光による再生を十分良好に行うことができない。また、消衰係数 $k$ が過小である場合には、通常の記録パワーによって記録を行うことが困難となる。消衰係数 $k$ の好ましくは0.01から0.1である。一方、レーザ光の波長領域における記録層の屈折率 $n$ （複素屈折率の実部）としては1.8～4.0であることが好ましい。

【0184】なお、本発明の光記録媒体を構成する記録層には、他の種類の色素化合物、各種樹脂、界面活性剤、帯電防止剤、分散剤、酸化防止剤、架橋剤などが含まれていてもよい。

【0185】記録層は、基板の一面上に形成されていてもよく、基板の両面上に形成されていてもよい。

【0186】また、記録層の厚さとしては、通常500～3000Åが好ましい。基板上に記録層を形成するための方法としては特に限定されるものではなく、例えばスピンコーティング法、浸せきコーティング法、スプレーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーコーティング法、カーテンコーティング法など各種の方法を適用することができる。また、記録層の形成にあたって用いる溶媒としては、例えばシクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、エチルセロソルブ等のエーテル系溶媒、アルコール系溶媒、トルエン等の芳香族系溶媒、ハロゲン化アルキル系溶媒などを挙げることができる。

【0187】記録層上には反射層が形成されていてもよい。反射層としては、例えばAu、Al-Mg合金、Al-Ni合金、Ag、Pt及びCu等の反射率の高い金属を用い、蒸着、スパック等の手段によって形成することができる。反射層の厚さは500Å以上であることが好ましい。

【0188】反射層上には、例えば紫外線硬化樹脂等からなる保護膜が形成されていてもよい。保護膜の厚さとしては0.1～100μm程度とされ、その硬度が25℃における鉛筆硬度でH～8Hであることが好ましい。

【0189】記録層と反射層の間には、これらを密着させるための接着層が設けられていてもよい。接着層の厚さは10～300Åであることが望ましい。

【0190】本発明の光記録媒体の記録、再生を行う光源としては、固体レーザ、ガスレーザ、色素レーザ、半導体レーザが考えられるが、コンパクトディスクに見られるように安価、小型、低消費電力等の観点から半導体レーザが好ましい。本発明の光記録媒体に使用される化合物は特に高い記録感度を有していることから、600

nmないし800nmの半導体レーザが好適である。

【0191】以下に本発明の具体例をあげるが、本発明はこれらに限定されない。

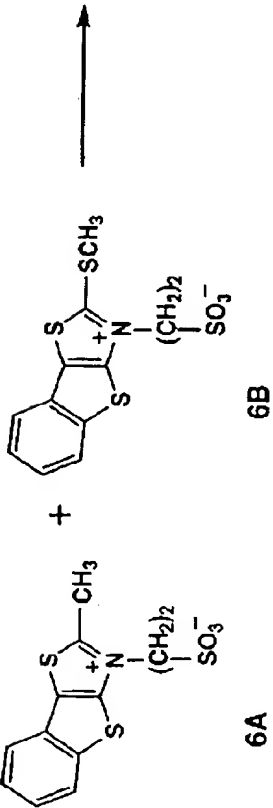
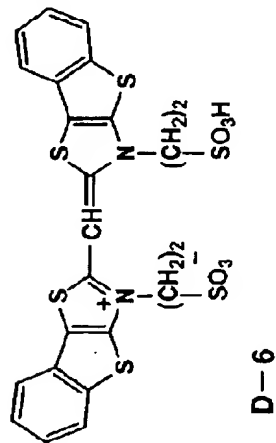
【0192】

【実施例】実施例1

D-6の合成

【0193】

【化41】



【0194】化合物6A(2.0g)と化合物6B

(2.2g)及び酢酸ナトリウム0.6gをエタノール中で1時間加熱還流し、冷却すると色素の粗結晶が沈殿した。この粗結晶を濾過で取り出し、メタノールで再結晶して黄色結晶0.8gを得た。NMRスペクトル及びマスペクトルにより目的物(化合物D-6)であることを確認した。

【0195】実施例2

D-15の合成

10 【0196】

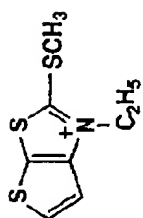
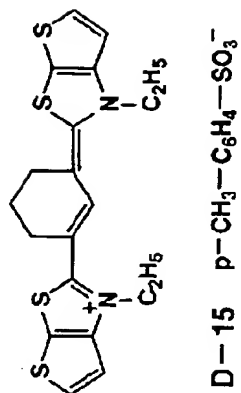
【化42】

20

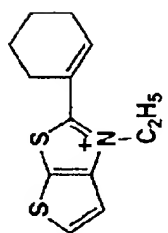
30

40

99



+



【0197】化合物15A (2.0 g) と化合物15B (1.8 g) 及びトリエチルアミン0.5 g を無水酢酸中で10分間100℃に加熱し、冷却後エタノールを加えると色素の粗結晶が沈殿した。この粗結晶を濾過で取り出し、エタノールで再結晶して赤色結晶0.3 gを得た。NMRスペクトル及びマススペクトルにより目的物

(化合物D-15)であることを確認した。

【0198】実施例3

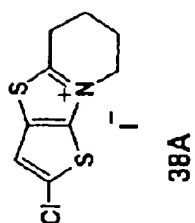
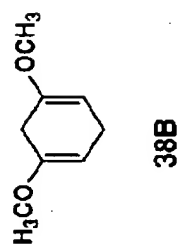
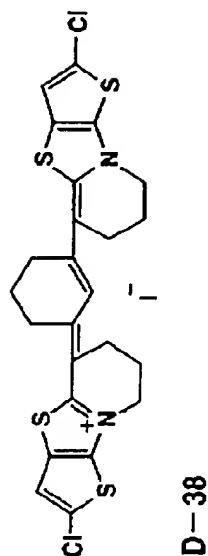
D-38の合成

【0199】

【化43】

40

101



【0200】化合物38A（2.0g）と化合物38B（0.4g）の混合物を20分間150℃に加熱し、冷却すると色素の粗結晶が得られた。この粗結晶をエタノールで再結晶して青緑色結晶1.1gを得た。NMRスペクトル及びマススペクトルにより目的物（化合物D-

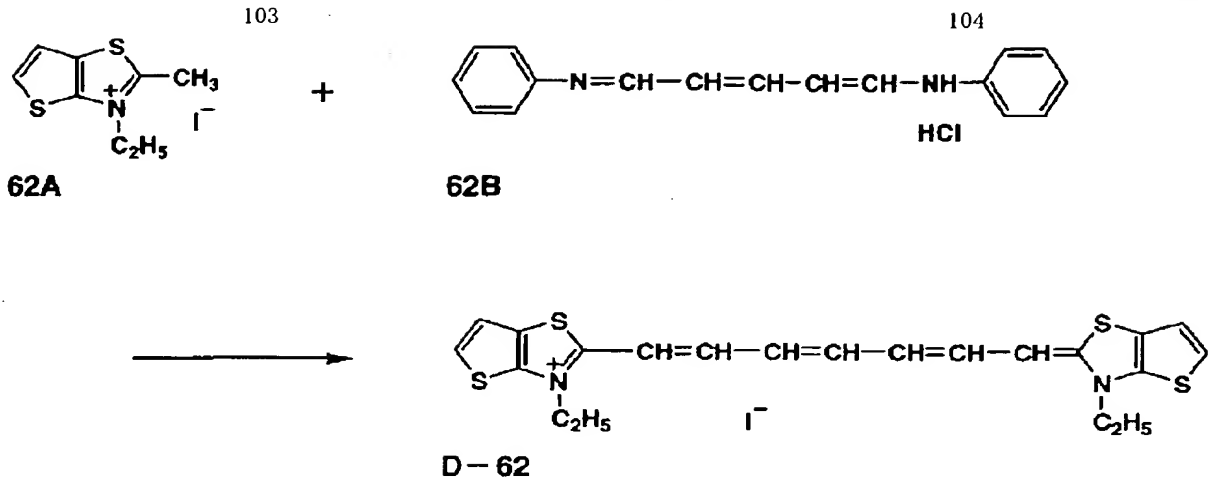
38）であることを確認した。

【0201】実施例4

D-62の合成

【0202】

【化44】



【0203】化合物62A (2.0 g) と化合物62B (1.8 g) 及びトリエチルアミン0.6 g、酢酸0.4 g を無水酢酸中で20分間100℃に加熱し、冷却後エタノールを加えると色素の粗結晶が沈殿した。この粗結晶を濾過で取り出し、エタノールで再結晶を行い、青緑色結晶0.7 gを得た。NMRスペクトル及びマススペクトルにより目的物 (化合物D-62) であることを

確認した。

【0204】本発明の他の色素についても実施例1～4に準じた方法で合成した。

#### 【0205】実施例5

坪量180 g/m<sup>2</sup>の紙パルプの両面に高密度ポリエチレンをラミネートし、紙支持体を作製した。但し、乳剤層を塗布する側には、表面処理を施したアナターゼ型酸化チタンを15重量%の含有量で分散して含む溶融ポリエチレンをラミネートし、反射支持体を作製した。この反射支持体上に以下に示す構成の各層を塗設しハロゲン

20 \* 【0206】マゼンタカプラー (M-1) 12.14 g、添加剤 (ST-1) 12.14 g、(ST-2) 10.32 g、及び高沸点有機溶媒 (DIDP) 7.9 g、(DBP) 7.9 gに酢酸エチル60 mlを加え溶解し、この溶液を20%界面活性剤 (SU-1) 12 mlを含有する10%ゼラチン水溶液220 mlに超音波ホモジナイザーを用いて乳化分散させてマゼンタカプラー分散液を作製した。

【0207】この分散液を下記条件にて作製したハロゲン化銀乳剤 (銀8.5 g含有) と混合し、第1層塗布液を調製した。第2層塗布液も上記第1層塗布液と同様に調製した。また硬膜剤として第2層に (H-1) を添加した。塗布助剤としては界面活性剤 (SU-2)、(SU-3) を添加し、表面張力を調整した。

【0208】上記のようにして調製した塗布液を用い、ハロゲン化銀写真感光材料を作製した。層構成を下記表2に示す。

【0209】

\* 【表2】

層	構成	塗布量 (g/m <sup>2</sup> )
第2層 (保護層)	ゼラチン	1.40
第1層 (感光層)	ゼラチン	1.30
	塩化銀乳剤	0.14
	マゼンタカプラー (M-1)	0.20
	画像安定剤 (ST-1)	0.20
	画像安定剤 (ST-2)	0.17
	DIDP	0.13
	DBP	0.13

【0210】ハロゲン化銀乳剤の添加量は、銀に換算して示した。

【0211】

【化45】





添加終了後、花王アトラス社製デモールNの5%水溶液と硫酸マグネシウムの20%水溶液を用いて脱塩を行った後、ゼラチン水溶液と混合して平均粒径0.43 μm、変動係数(S/R)=0.08、塩化銀含有率99.5モル%の単分散立方体乳剤を得た。

【0214】次いで下記化合物を用い60℃にて最適に化学増感を行い、緑感性ハロゲン化銀乳剤(Em-50\*

チオ硫酸ナトリウム

安定剤(STAB-1)

安定剤(STAB-2)

増感色素(GS-1)の固体分散水溶液

3.0 mg/モル AgX

$6 \times 10^{-4}$  モル/モル AgX

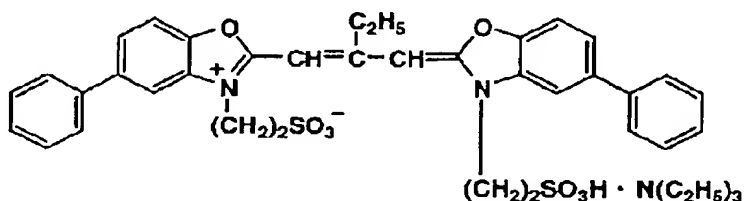
$3 \times 10^{-4}$  モル/モル AgX

$4 \times 10^{-4}$  モル/モル AgX

増感色素は、予め27℃に調温した水に加え、ディゾルバーにて高速攪拌して得た分散水溶液を0.5 w/v % 濃度に調整して所定量を添加した。

※

### GS-1



【0218】STAB-1: 1-(3-アセトアミドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール

STAB-2: 1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール

これら乳剤を各々、2分割し、一方は前述した如く分散剤や他の添加剤と共に塗布試料を作製した。他方はいったん冷却してゲル化させ低温庫中で2日間保存した後に再溶解して分散剤、他の添加剤を加えて塗布試料を作製した。(試料No. 501~507)次に得られた塗布試料の各々を、下記に示す2種類の条件下で経時保存性を試験した。

【0219】

★

(処理工程)

処理工程	処理温度	時間	補充量
発色現像	39.0 ± 0.3℃	45秒	40 ml
漂白定着	35.0 ± 0.5℃	45秒	51 ml
安定化	30~34℃	45秒	250 ml
(3槽カスケード)			
乾燥	60~80℃	30秒	

現像処理液のタンク液及び補充液の組成を下記に示す。☆ ☆【0223】

(発色現像液タンク液及び補充液)	(タンク液)	(補充液)
純水	800 ml	800 ml
トリエタノールアミン	10 g	14 g
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	3.6 g	5 g
塩化カリウム	4.5 g	—
ジエチレントリアミン五酢酸	5.0 g	—
亜硫酸カリウム	0.4 g	—
N-エチル-N-(βメタンスルホンアミドエチル)-3-メチル		

\*1)を得た。

【0215】なお上記Em-501においてGS-1を表3に示す増感色素に代えた他は同様に化学増感を施し緑感性ハロゲン化銀乳剤(Em-502)~(Em-507)を得た。

【0216】

※【0217】

【化46】

★条件1: 23℃、55%RH3日間放置

条件2: 30℃、90%RH3日間放置

各試料は感光計KS-7型(コニカ(株)製)を使用して3原色分解フィルターにて緑色光楔露光をした後、下記の現像処理を行った。

【0220】なお処理液は予め発色現像液のタンク容量の2倍の補充液が補充されるまでコニカカラーQAペーパータイプA5をプリントしてランニングしておいた。

【0221】現像処理工程及び処理液の組成は下記に示す。なお補充量は感光材料1m<sup>2</sup>当たりの量で表した。

【0222】

109

－4－アミノアニリン硫酸塩  
炭酸カリウム

6.0 g

25 g

110

12.0 g

35 g

水を加えて全量を1リットルとし、タンク液はpH=10.10に、補充液は  
pH=11.50に調整する。

## 【0224】

(漂白定着液タンク液及び補充液)

エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム2水塩

53 g

エチレンジアミン四酢酸

3 g

チオ硫酸アンモニウム(70%水溶液)

123 ml

亜硫酸アンモニウム(40%水溶液)

51 ml

水を加えて全量を1リットルとし、炭酸カリウム又は氷酢酸でpH=5.4に  
調整する。

## 【0225】

(安定化液タンク液及び補充液)

o-フェニルフェノール

0.1 g

ユビテックス(チバガイギー社製)

1.0 g

硫酸亜鉛・7水和物

0.1 g

亜硫酸アンモニウム(40%溶液)

5.0 ml

1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸

3.0 g

エチレンジアミン四酢酸

1.5 g

水を加えて全量を1リットルとし、氷酢酸又はアンモニア水を用いてpH=7  
.8に調整する。

## 【0226】性能評価

処理済みの試料をPDA-65型濃度計(コニカ(株)  
製)でマゼンタ色素濃度の測定を行い、特性曲線を求め  
た後、カブリ+0.5の濃度を与えるに必要な露光量の  
逆数で感度を求めた。

【0227】〈経時保存性〉ハロゲン化銀乳剤をセット  
せずに直ちに塗布し、得られた試料を保存条件Ⅰ及び保  
存条件Ⅱで保存してから求めた感度をそれぞれ $S_0^I$ 及び  
 $S_0^{II}$ とし、試料No. 501の緑色光感度 $S_0^I$ を10  
0として相対値で示した。

\*【0228】〈乳剤低温停滞性〉ハロゲン化銀乳剤を冷  
却セットして経時(約12時間)した後塗布した試料  
を保存条件Ⅰで保存してから求めた感度を $S_s^I$ とした。  
得られた感度から次式により乳剤低温停滞性として乳剤  
セット中の感度変動値とした。

$$\Delta S = (S_0^I / S_s^I)$$

$\Delta S$ 値が1に近いほどセット時の経時安定性が優れてい  
ることを表す。得られた結果を表3に示す。

【0230】

\*【表3】

試料No.	増感色素	経時保存性		乳剤低温停滞性 ( $\Delta S$ )	備考
		保存条件Ⅰ( $S_0^I$ )	保存条件Ⅱ( $S_0^{II}$ )		
501	GS-1	100	90	1.23	比較
502	色素D-28	82	81	1.01	本発明
503	色素D-33	81	80	1.01	本発明
504	色素D-14	80	77	1.03	本発明
505	色素D-22	83	81	1.02	本発明
506	色素D-21	82	81	1.01	本発明
507	色素D-97	82	80	1.03	本発明

【0231】表3から明らかなように比較試料と比べ本  
発明の試料は、高い緑光感度が得られ、かつ経時保存さ  
せたときの感度変動が少ないことが判る。

## 【0232】実施例6

ハロゲン化銀写真感光材料中の添加量は特に記載のない  
限り1m<sup>2</sup>当りのグラム数を示す。尚、ハロゲン化銀及※

A1

オセインゼラチン

100 g

臭化カリウム

2.05 g

※ビコロイド銀は銀に換算して示し、感光色素は同一層中  
のハロゲン化銀1モル当りのモル数で示した。

## 【0233】(ハロゲン化写真乳剤の調製)

〈種乳剤-1の調製〉下記のようにして種乳剤-1を調  
製した。

## 【0234】

111

水で

B 1

オセインゼラチン

臭化カリウム

沃化カリウム

0. 2 N 硫酸

水で

C 1

オセインゼラチン

臭化カリウム

沃化カリウム

水で

D 1

硝酸銀

水で

E 1

硝酸銀

水で

反応釜の 60℃ に保温した A 1 液に、B 1 液と D 1 液をコントロールダブルジェット法により、30 分かけて添加し、その後、C 1 及び E 1 液をコントロールダブルジェット法により、105 分かけて加えた。攪拌は、500 rpm で行なった。

【0235】流速は、粒子の成長に伴い、新しい核が発生せず、且ついわゆるオストワルド熟成をおこし、粒径分布の広がらない流速で添加した。銀イオン液及びハライドイオン液の添加時において、pAg は臭化カリウム水溶液を用い、 $8.3 \pm 0.05$  に調整し、pH は硫酸を用いて  $2.0 \pm 0.1$  に調整した。

\* 【0236】添加終了後、pH を 6.0 に合わせてから、過剰の塩類を除去するため、特公昭 35-16086 号記載の方法により脱塩処理を行なった。

【0237】この種乳剤を電子顕微鏡で観察したところ、平均粒径  $0.27 \mu\text{m}$ 、粒径分布の広さ 17% の角がやや欠けた立方体形状の 14 面体単分散性乳剤を得た。

【0238】〈Em-C の調製〉種乳剤-1 と以下に示す 7 種の溶液を用い、単分散性コア/シェル型乳剤を調製した。

【0239】

A 2

オセインゼラチン

アンモニア水 (28%)

氷酢酸

種乳剤-1

水で

B 2

オセインゼラチン

臭化カリウム

沃化カリウム

水で

C 2

オセインゼラチン

臭化カリウム

水で

D 2

硝酸銀

アンモニア水 (28%)

水で

E 2

硝酸銀

112

11. 5 リットル

55 g

65 g

1. 8 g

38. 5 ml

2. 6 リットル

75 g

950 g

27 g

3. 0 リットル

95 g

2. 7 リットル

1410 g

3. 2 リットル

10 g

28 ml

3 ml

0. 119 モル相当

11. 5 リットル

0. 8 g

5 g

3 g

110 ml

2. 0 g

90 g

240 ml

9. 9 g

7. 0 ml

110 ml

130 g

113	114
アンモニア水 (28%)	100ml
水で	240ml
F2	
臭化カリウム	94g
水で	165ml
G2	
硝酸銀	9.9g
アンモニア水 (28%)	7.0ml
水で	110ml

A2液を40℃に保温し、攪拌機で800rpmで攪拌を行なった。A2液のpHは酢酸を用い9.90に調整し、種乳剤-1を採取し分散懸濁させ、その後G2液を7分かけて等速で添加し、pAgを7.3にした。更に、B2液、D2液を同時に20分かけて添加した。この時のpAgは7.3一定とした。更に、10分間かけて臭化カリウム水溶液及び酢酸を用いてpH=8.83、pAg=9.0に調整した後、C2液、E2液を同時に30分間かけて添加した。

【0240】この時、添加開始時と添加終了時の流量比は1:10であり、時間と共に流速を上昇せしめた。又、流量比に比例してpHを8.83から8.00まで低下せしめた。又、C2液及びE2液が全体の2/3量だけ添加された時に、F2液を追加注入し、8分間かけて等速で添加した。この時、pAgは9.0から11.\*

A3	
オセインゼラチン	24.2g
水	9657ml
ポリプロピレンオキシ-ポリエチレンオキシ-ジサクシネートナトリウム塩 (10%エタノール水溶液)	6.78ml
臭化カリウム	10.8g
10%硝酸	114ml
B3	
2.5N硝酸銀水溶液	2825ml
C3	
臭化カリウム	824g
沃化カリウム	23.5g
水で	2825リットル

## D3

1.75N 臭化カリウム水溶

35℃で特公昭58-58288号、同58-58289号に示される混合攪拌機を用いて溶液A3に溶液B3及び溶液C3の各々464.3mlを同時混合法により2分を要して添加し、核形成を行なった。

【0245】溶液B3及び溶液C3の添加を停止した後、60分の時間を要して溶液A3の温度を60℃に上昇させ、3%KOH水溶液でpHを5.0に合わせた後、再び溶液B3と溶液C3を同時混合法により、各々55.4ml/minの流速で42分間添加した。この35℃から60℃への昇温及び溶液B3、C3による再同時混合の間の銀電位 (飽和銀-塩化銀電極を比較電極

10\*0まで上昇した。更に酢酸を加えてpHを6.0に調整した。

【0241】添加終了後、過剰な塩類を除去するために、デモール (花王アトラス社製) 水溶液及び硫酸マグネシウム水溶液を用いて沈殿脱塩を行い、pAg8.5、40℃においてpH5.85の平均沃化銀含有率が約2.0モル%の乳剤を得た。

【0242】得られた乳剤を電子顕微鏡にて観察したところ、平均粒径0.55μm、粒径分布の広さが14%の丸みを帯びた14面体単分散性コア/シェル型乳剤であった。

【0243】〈種乳剤-2の調製〉下記のようにして種乳剤-2を調製した。

【0244】

下記銀電位制御量

として銀イオン選択電極で測定)を溶液D3を用いてそれぞれ+8mV及び+16mVになるよう制御した。

【0246】添加終了後、3%KOH水溶液によってpHを6に合わせ、直ちに脱塩、水洗を行なった。この種乳剤はハロゲン化銀粒子の全投影面積の90%以上が最大隣接辺比が1.0~2.0の六角平板粒子よりなり、六角平板粒子の平均厚さは0.06μm、平均粒径 (塩直径換算)は0.59μmであることを電子顕微鏡で確認した。

【0247】〈Em-Dの調製〉種乳剤-2と以下に示す3種の溶液を用い、平板状乳剤を調製した。

【0248】

A4

オセインゼラチン	5.26 g
ポリプロピレンオキシ-ポリエチレンオキシ-ジサクシネートナトリウム塩 (10%エタノール水溶液)	1.4 ml
種乳剤-2	0.094モル相当
水で	569 ml

B4

オセインゼラチン	15.5 g
臭化カリウム	114 g
沃化カリウム	3.19 g
水で	658 ml

C4

硝酸銀	166 g
水で	889 ml

60℃で激しく攪拌したA4液にB4液とC4液を107分でダブルジェット法にて添加した。この間、pHは5.8に、pAgは8.7に終始保った。B4液とC4液の添加速度は初期と最終で6.4倍となるように直線的に増加させた。

【0249】添加終了後、過剰な塩類を除去するために、デモール（花王アトラス社製）水溶液及び硫酸マグネシウム水溶液を用いて沈澱脱塩を行い、pAg 8.5、40℃においてpH 5.85の平均沃化銀含有率が約2.0モル%の乳剤を得た。

【0250】得られた乳剤を電子顕微鏡にて観察したところ、投影面積の82%が平均粒径0.98 μm、粒径分布の広さが15%、平均アスペクト比4.5の平板状ハロゲン化銀粒子であった。又、双晶面間距離(1)と平板状粒子の厚さ(t)との比(t/l)の平均は1130であった。結晶面は(111)面と(100)面とから\*

裏面第1層

アルミナゾルAS-100（酸化アルミニウム）（日産化学工業株式会社製）

0.8 g

裏面第2層

ジアセチルセルロース	100 mg
ステアリン酸	10 mg
シリカ微粒子（平均粒径0.2 μm）	50 mg

下引加工したトリアセチルセルロースフィルム支持体の ※626）を作製した。

表面上に、下記に示す組成の各層を順次支持体側から形成してカラー写真感光材料（試料No. 601～No. ※40 【0254】

成してカラー写真感光材料（試料No. 601～No. ※

第1層：ハレーション防止層（HC）

黒色コロイド銀	0.15 g
UV吸収剤（UV-1）	0.20 g
染料（CC-1）	0.02 g
高沸点溶媒（Oil-1）	0.20 g
高沸点溶媒（Oil-2）	0.20 g
ゼラチン	1.6 g

第2層：中間層（IL-1）

ゼラチン	1.3 g
------	-------

\*なり、主平面はすべて(111)面であり、エッジ面における(111)面と(100)面の比は78:22であった。

【0251】これら乳剤は、続いてクエン酸と塩化ナトリウムでpHを5.8、pAgを7.0に調製した後、下記表4に示す数種の色素を添加し、チオシアン酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウム・5水塩と塩化金酸を用いて60℃で最適に化学熟成を施してから4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデンを銀1モル当り1.0 gを添加して熟成を停止した。

【0252】（ハロゲン化銀写真感光材料の調製）トリアセチルセルロースフィルム支持体の片面（表面）に下引き加工を施し、次いで支持体を挟んで当該下引き加工を施した面と反対側の面（裏面）に下記組成の層を支持体側から順次形成した。

【0253】

## 第3層：ハロゲン化銀感光層

ハロゲン化銀乳剤C及びD	0.9 g
感光色素 (表4記載)	$3.4 \times 10^{-4}$ モル/モル AgX
マゼンタカプラー (M-2)	0.30 g
マゼンタカプラー (M-3)	0.13 g
カラードマゼンタカプラー (CM-1)	0.04 g
D I R化合物 (D-1)	0.004 g
高沸点溶媒 (O i l - 2)	0.35 g
ゼラチン	1.0 g

## 第4層：第1保護層 (P r o - 1)

微粒子沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.08 \mu\text{m}$ )	0.3 g
UV吸収剤 (UV-1)	0.07 g
UV吸収剤 (UV-2)	0.10 g
添加剤1 (HS-1)	0.2 g
添加剤2 (HS-2)	0.1 g
高沸点溶媒 (O i l - 1)	0.07 g
高沸点溶媒 (O i l - 3)	0.07 g
ゼラチン	0.8 g

## 第5層：第2保護層 (P r o - 2)

添加剤3 (HS-3)	0.04 g
添加剤4 (HS-4)	0.004 g
ポリメチルメタクリレート (平均粒径 $3 \mu\text{m}$ )	0.02 g
メチルメタクリレート：エチルメタクリレート：メタクリ酸共重合体 (3 : 3 : 4 重量比) (平均粒径 $3 \mu\text{m}$ )	0.13 g
ゼラチン	0.5 g

尚、上述の塗布試料には、更に活性剤SA-2、SA-3、粘度調整剤、硬膜剤H-2、H-3、安定剤ST-3、ST-4、ST-5 (重量平均分子量10,000のもの及び1,100,000のもの)、染料F-4、

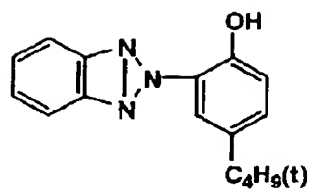
F-5及び添加剤HS-5 ( $9.4 \text{ mg/m}^2$ ) を含有する。

【0255】

【化47】

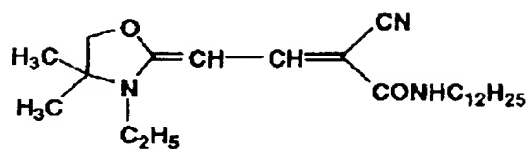
119

UV-1

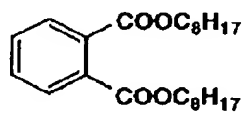


120

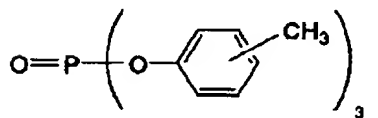
UV-2



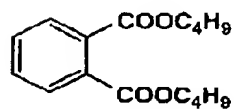
Oil-1



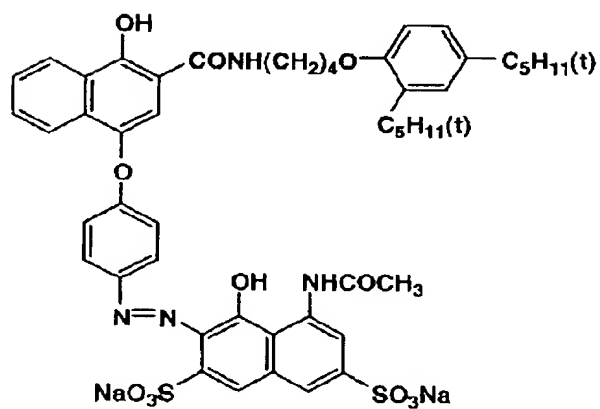
Oil-2



Oil-3



CC-1



【化48】

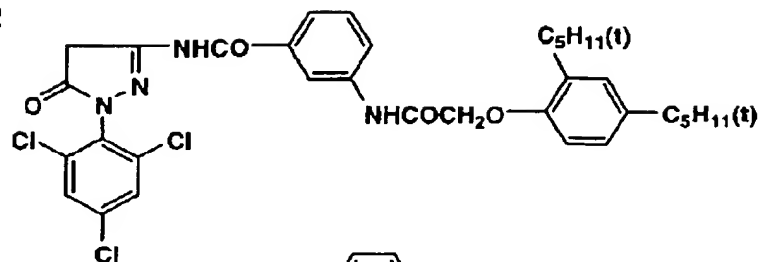
【0256】



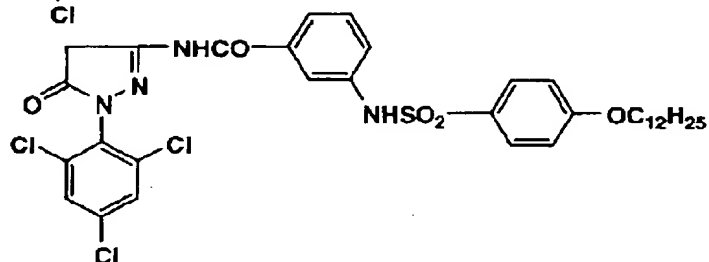
121

122

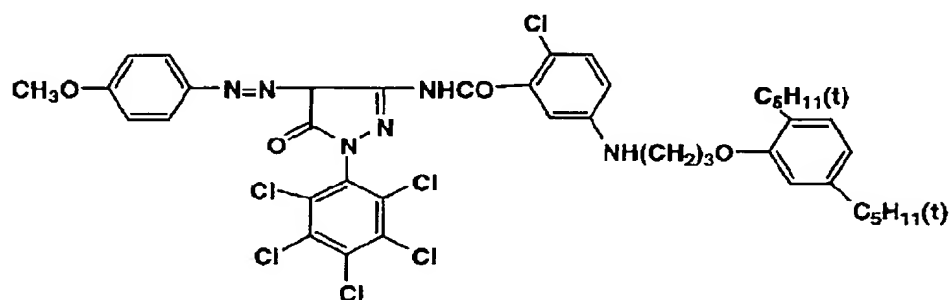
M-2



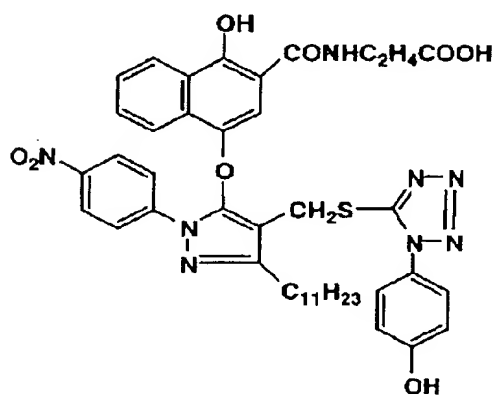
M-3



CM-1



D-1

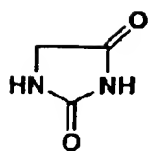


【0257】

【化49】

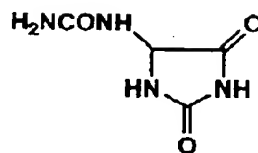
123

HS-1

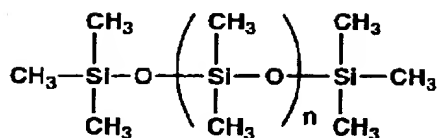


124

HS-2

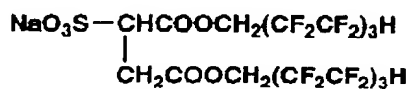


HS-3

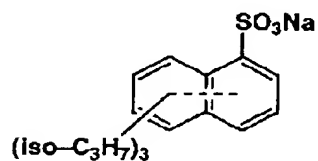


重量平均分子量 = 30,000

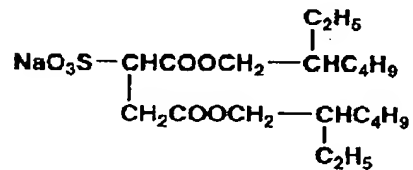
HS-4



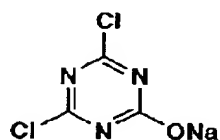
SA-2



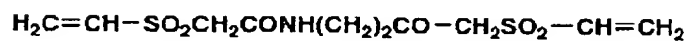
SA-3



H-2

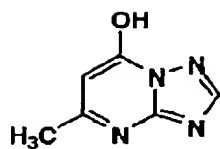


H-3



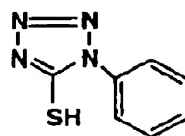
125

ST-3

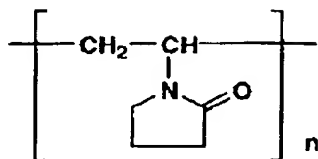


126

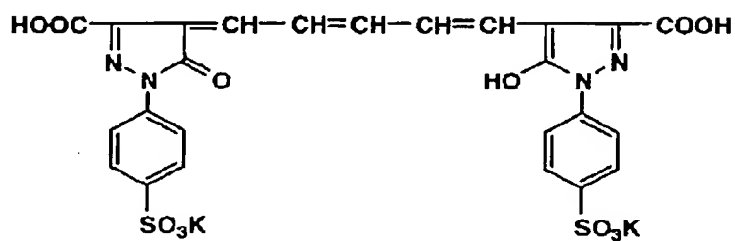
ST-4



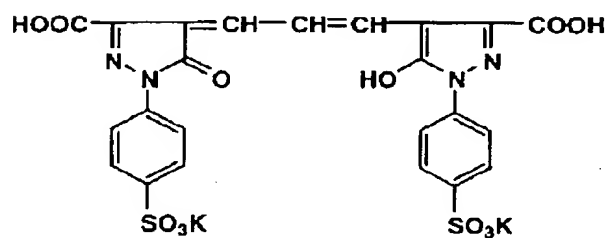
ST-5



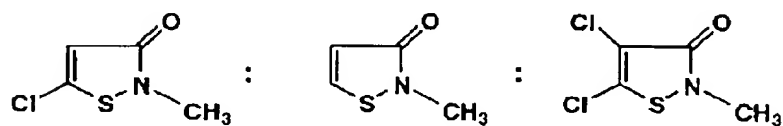
F-4



F-5



HS-5

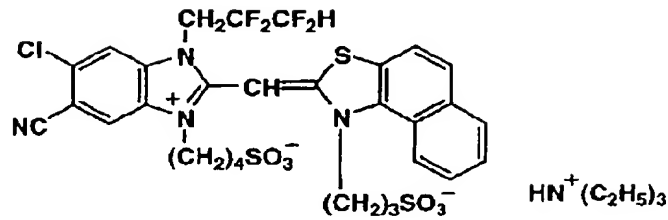


(50:46:4)モル比

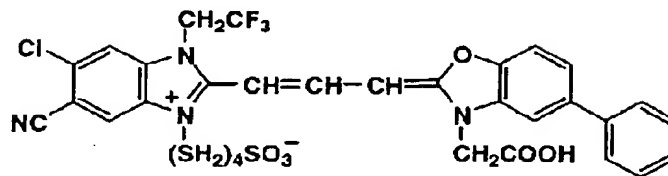
【0259】

40 【化51】

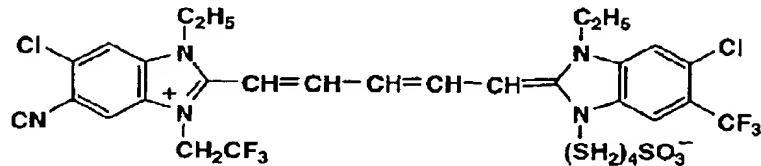
## 比較色素〔A〕



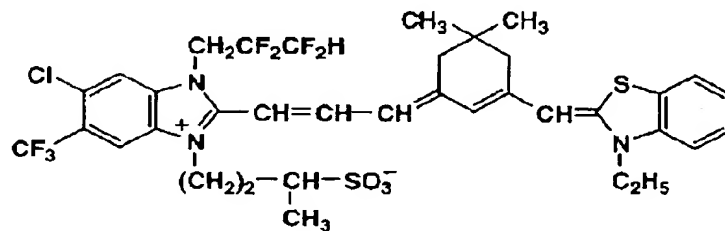
## 比較色素〔B〕



## 比較色素〔C〕



## 比較色素〔D〕



【0260】作製した試料を各々、2分し、一方はそのまま、他方は高温下での安定性の評価を行なうため、該試料を80%RH、40℃の雰囲気下に3日間放置して強制劣化させた。

【0261】〔写真性能の評価〕得られた試料を各々白色光にて1/100秒ウェッジ露光し、次いで下記に示す処理工程に従って現像・漂白・定着処理した。処理済みの試料を光学濃度計（コニカ製PDA-65）を用いて濃度測定し、感度はカブリ濃度+0.03における露\*（処理工程）

\*光量の逆数を感度とし、表3の試料601の感度を100とした相対値で示した。強制劣化処理後の試料の塗布・乾燥直後の試料に対するカブリ増加分（ΔFog）及び塗布・乾燥直後の試料の経時前感度をS1、強制劣化後の試料の経時後感度値をS2とした時の感度変動ΔS=S2/S1×100（%）を求めた。

【0262】結果は表4に示した。

【0263】

129	130
工程	補給量*
発色現像	780ml
漂 白	150ml
定 着	830ml
安 定	830ml
乾 燥	—

\*補給量は感光材料1m<sup>2</sup>当りの値である。

## 【0264】

〈処理剤の調製〉

(現像液組成)

水	800ml
炭酸カリウム	30g
炭酸水素ナトリウム	2.5g
亜硫酸カリウム	3.0g
臭化ナトリウム	1.3g
沃化カリウム	1.2mg
ヒドロキシアミン硫酸塩	2.5g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)	
アニリン硫酸塩	4.5g
ジエチレンテトラアミン5酢酸	3.0g
水酸化カリウム	1.2g

水を加えて1.0リットルに仕上げ、水酸化カリウム又は20%硫酸を用いてpH10.06に調整する。

## 【0265】

(現像補充液組成)

水	800ml
炭酸カリウム	35g
炭酸水素ナトリウム	3.0g
亜硫酸カリウム	5.0g
臭化ナトリウム	0.4g
ヒドロキシアミン硫酸塩	3.1g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)	
アニリン硫酸塩	6.3g
ジエチレンテトラアミン5酢酸	3.0g
水酸化カリウム	2.0g

水を加えて1.0リットルに仕上げ、水酸化カリウム又は20%硫酸を用いてpH10.18に調整する。

## 【0266】

(漂白液組成)

水	700ml
1,3-ジアミノプロパン四酢酸鉄(III)アンモニウム	125g
エチレンジアミン四酢酸	2g
硝酸ナトリウム	40g
臭化アンモニウム	150g
氷酢酸	40g

水を加えて1.0リットルに仕上げ、アンモニア水又は氷酢酸を用いてpH4.4に調整する。

## 【0267】

(漂白補充液組成)

水	700ml
---	-------

131	132
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸鉄 (III) アンモニウム	175 g
エチレンジアミン四酢酸	2 g
硝酸ナトリウム	50 g
臭化アンモニウム	200 g
氷酢酸	56 g
水を加えて1.0リットルに仕上げ、アンモニア水又は氷酢酸を用いてpH4 に調整する。	

【0268】

(定着液処方)

水	800 ml
チオシアン酸アンモニウム	120 g
チオ硫酸アンモニウム	150 g
亜硫酸ナトリウム	15 g
エチレンジアミン四酢酸	2 g
水を加えて1.0リットルに仕上げ、アンモニア水又は氷酢酸を用いてpH6 に調整する。	

【0269】

(定着補充液処方)

水	800 ml
チオシアン酸アンモニウム	150 g
チオ硫酸アンモニウム	180 g
亜硫酸ナトリウム	20 g
エチレンジアミン四酢酸	2 g
水を加えて1.0リットルに仕上げ、アンモニア水又は氷酢酸を用いてpH6 に調整する。	

【0270】

(安定液及び安定補充液処方)

水	900 ml
p-オクチルフェノール・エチレンオキシド・10モル付加物	2.0 g
ジメチロール尿素	0.5 g
ヘキサメチレンテトラミン	0.2 g
1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン	0.1 g
シロキサン (UCC製L-77)	0.1 g
アンモニア水	0.5 ml
水を加えて1.0リットルに仕上げ、アンモニア水又は50%硫酸を用いてpH8.5に調整する。	

【0271】

【表4】

試料 No.	ハロゲン 化乳剤	増感色素		感度 S1	経時写真特性		備考
		化合物	添加量 ( $10^{-4}$ mol/mol 銀)		カブリ $\Delta F$	感度変動 $\Delta S$	
601	E m-C	比較色素A	3.0	100	0.08	135	比較
602	E m-D	比較色素A	5.0	102	0.08	128	比較
603	E m-C	D-1	3.0	110	0.05	110	本発明
604	E m-D	D-1	5.0	113	0.05	108	本発明
605	E m-C	D-4	3.0	109	0.04	103	本発明
606	E m-D	D-4	5.0	114	0.03	103	本発明
607	E m-C	比較色素B	3.0	98	0.08	122	比較
608	E m-D	比較色素B	5.0	101	0.07	121	比較
609	E m-C	D-32	3.0	113	0.04	105	本発明
610	E m-D	D-32	5.0	115	0.03	104	本発明
611	E m-C	D-16	3.0	110	0.05	106	本発明
612	E m-D	D-16	5.0	111	0.03	106	本発明
613	E m-C	比較色素C	3.0	105	0.09	131	比較
614	E m-D	比較色素C	5.0	102	0.08	128	比較
615	E m-C	D-37	3.0	115	0.03	106	本発明
616	E m-D	D-37	5.0	113	0.02	102	本発明
617	E m-C	D-47	3.0	109	0.03	108	本発明
618	E m-D	D-47	5.0	114	0.03	102	本発明
619	E m-C	比較色素D	3.0	97	0.08	120	比較
620	E m-D	比較色素D	5.0	99	0.08	120	比較
621	E m-C	D-78	3.0	108	0.03	101	本発明
622	E m-D	D-78	5.0	112	0.02	101	本発明
623	E m-C	D-61	3.0	113	0.04	105	本発明
624	E m-D	D-61	5.0	110	0.02	104	本発明
625	E m-C	D-128	3.0	110	0.03	104	本発明
626	E m-D	D-128	5.0	112	0.04	105	本発明

【0272】表4から、本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、比較試料に比べて即日、経時（代用サーモ）とも高感度、且つ、カブリと感度変動が抑えられた良好\*

\*な写真性能を与え、また、残色汚染性においても優れていることがわかる。

【0273】

#### 実施例7

（沃化銀微粒子の調製）

〈溶液A〉

オセインゼラチン

100 g

KI

8.5 g

蒸留水で2000 mlにする

〈溶液B〉

AgNO<sub>3</sub>

360 g

蒸留水で605 mlにする

〈溶液C〉

KI

352 g

蒸留水で605 mlにする

反応容器に溶液Aを加え、40℃に保ち攪拌しながら溶液B及び溶液Cを同時混合法により30分を要して定速で添加した。添加中のpAgは常法のpAg制御手段で13.5に保った。生成した沃化銀は平均粒径0.06  $\mu$ mの $\beta$ -AgIと $\gamma$ -AgIの混合物であった。この乳剤を沃化銀微粒子乳剤と呼ぶ。

【0274】（分光増感色素の固体微粒子分散物の調製）下記、表5に記載の本発明の色素を予め27℃に調温した水に加え、高速攪拌機（ディゾルバー）で350※

〈溶液A〉

※0 rpmにて30～120分間攪拌することによって分光増感色素の固体微粒子状の分散物を得た。このとき表5に記載の本発明の色素の濃度が2%になるように調製した。

【0275】（六角平板状種乳剤Em-Aの調製）以下の方法により沃化銀含量2.0セル%の六角平板状種乳剤Em-Aを作製した。

【0276】

135	136
オセインゼラチン	60.2 g
蒸留水	20.0 l
$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_{17}$ - $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ ( $n+m=5\sim 7$ ) 10%メタノール溶液	5.6 ml
KBr	26.8 g
10% $\text{H}_2\text{SO}_4$	144 ml
〈溶液B〉	
硝酸銀	1487.5 g
蒸留水で3500 mlにする	
〈溶液C〉	
KBr	1029 g
KI	29.3 g
蒸留水で3500 mlにする	
〈溶液D〉	

## 1. 75N KBr水溶液

35℃において、特公昭58-58288号、同58-58289号明細書に示された混合攪拌機を用いて、溶液Aに溶液B及び溶液Cの各々64.1 mlを同時混合法に2分の時間を要して添加し、核形成を行った。

【0277】溶液B及び溶液Cの添加を停止した後、60分の時間を要して溶液Aの温度を60℃に上昇させ、再び溶液Bと溶液Cを同時混合法により各々68.5 ml/minの流量で50分間添加した。

【0278】この間の銀電位（飽和銀-塩化銀電極を比較電極として銀イオン選択電極で測定）を溶液Dを用い\*

（単分散立方晶種乳剤の調製）

## 〈溶液A〉

オセインゼラチン	30 g
KBr	1.25 g
硝酸（0.1N）	150 ml
蒸留水で7700 mlとする	

## 〈溶液B〉

KBr	6 g
KI	0.16 g
蒸留水で740 mlとする	

## 〈溶液C〉

KBr	680 g
KI	20 g
蒸留水で2480 mlとする	

## 〈溶液D〉

硝酸銀	8.4 g
硝酸（0.1N）	32 ml
蒸留水で740 mlとする	

## 〈溶液E〉

硝酸銀	991.6 g
硝酸（0.1N）	80 ml
蒸留水で2480 mlとする。	

【0280】60℃で激しく攪拌した溶液Aに、溶液Bと溶液Dをダブルジェット法により10分間かけて添加し

## 下記電位制御量

\*て+6 mVになるように制御した。添加終了後、3% KOHによってpHを6に合わせ、直ちに脱塩、水洗を行い種乳剤Em-Aとした。このように作製した種乳剤Em-Aはハロゲン化銀粒子の全投影面積の90%以上が最大隣接比が1.0~2.0の六角平板粒子よりなり、六角平板の平均厚さ0.07 μm、平均直径（円直径換算）0.5 μm、変動係数は25%であることが電子顕微鏡観察により判明した。

【0279】

た。更に溶液Cと溶液Eをダブルジェット法により140分間かけて添加した。このときの初期添加流量は最終添



加流量の1/8で、時間と共に直線的に増加せしめた。これらの液を添加せしめている間は、 $pH=2$ 、 $pAg=8$ の一定に調整した。添加終了後、炭酸ナトリウムで $pH$ を6まで上げ、 $KBr\ 150g$ を加えた後、直ちに脱塩、水洗を行って平均粒径 $0.3\ \mu m$ の沃化銀2モル%を含む沃臭化銀の単分散立方晶種乳剤Em-Bを得 \*

〈溶液A〉

オセインゼラチン 29.4 g

$HO-(CH_2CH_2O)_n-[CH(CH_3)CH_2O]_{17}$

$-(CH_2CH_2O)_mH$  ( $n+m=5\sim7$ ) 10%メタノール溶液

1.25 ml

種乳剤Em-A

2.65モル相当

蒸留水で3000 mlとする

〈溶液B〉

3.50N  $AgNO_3$ 水溶液 1760 ml

〈溶液C〉

$KBr$  730 g

蒸留水で1760 mlにする

〈溶液D〉

沃化銀微粒子乳剤 0.06モル相当

〈溶液E〉

1.75N  $KBr$ 水溶液

下記電位制御量

60℃において、特公昭58-58288号、同58-58289号明細書に示された混合攪拌機を用いて、溶液A、溶液B及び溶液Cの各々658 mlと溶液Dの全量を同時混合法（トリプルジェット法）により添加終了時の流速が添加開始時の流速の2倍になるように40分の時間を要して第1被覆層の添加成長を行った。

【0283】その後、引き続き溶液B、及び溶液Cの残り全量をダブルジェット法により添加終了時の流速が添加開始時の流速の1.5倍になるように70分の時間を要して第2被覆層の添加成長を行った。

【0284】この間の銀電位は溶液Dを用いて+35 mVになるように制御した。

【0285】添加終了後、過剰な塩類を除去するためデモールN（花王アトラス社製）水溶液及び硫酸マグネシウム溶液を用いて沈殿脱塩を行い、オセインゼラチン92.2 gを含むゼラチン水溶液を加えて2500 mlとして攪拌再分散した。

【0286】Em-7aの粒子約3000個を電子顕微鏡※40

〈溶液A〉

オセインゼラチン 75.5 g

$HO-(CH_2CH_2O)_n-[CH(CH_3)CH_2O]_{17}$

$-(CH_2CH_2O)_mH$  ( $n+m=5\sim7$ ) 10%メタノール溶液

15 ml

種乳剤Em-B

0.172モル相当

蒸留水で3500 mlとする

〈溶液B〉

$AgNO_3$  153.0 g

$AgNO_3$ と等量のアンモニア溶液と蒸留水を加えて857 mlとする

\*た。電子顕微鏡観察によれば、双品の発生率は個数で1%以下であった。

【0281】（平板状乳剤Em-7aの調製）以下の5種類の溶液を用いて1.3モル%  $AgI$  を含有する平板状沃臭化銀乳剤Em-7aを作製した。

【0282】

※鏡により観察、測定し形状を分析したところ、平均円相当直径 $0.62\ \mu m$ 、粒子厚さ $0.16\ \mu m$ の平板状粒子であり変動係数は24%であった。

【0287】次に、Em-7aを以下の方法で分光増感及び化学増感を施した。

【0288】乳剤を50℃にした後、分光増感色素（7A）が銀1モル当たり460 mgになるように、上記固体微粒子分散物を加えた後に、チオシアン酸アンモニウム塩を銀1モル当たり $7.0 \times 10^{-4}$ モル、及び塩化金酸 $6 \times 10^{-6}$ モルとチオ硫酸ナトリウム $6 \times 10^{-6}$ モルを添加して化学熟成を行い、上記沃化銀微粒子乳剤を $3 \times 10^{-3}$ モル/ $AgI$ モル添加後、4-ヒドロキシー6-メチルー1, 3, 3a, 7-テトラザインデン（TAI） $3 \times 10^{-2}$ モルで安定化した。

【0289】（立方晶乳剤Em-7bの調製）以下の5種類の溶液を用いて2.0モル%  $AgI$  を含有する正常晶乳剤Em-7bを作製した。

【0290】

## 〈溶液C〉

AgNO<sub>3</sub> 1018.2 g

AgNO<sub>3</sub>と等量のアンモニア溶液と蒸留水を加えて1711mlとする

## 〈溶液D〉

KBr 75.0 g

KI 44.8 g

蒸留水で857mlとする

## 〈溶液E〉

KBr 712.7 g

蒸留水で1711mlとする

反応釜内に溶液Aを40℃に保ち、更にアンモニア水と酢酸を加えてpH=9.5に調整した。アンモニア性銀イオン液にてpAg=7.3に調整後、pHとpAgを一定に保ちつつ溶液Bと溶液Dをダブルジェット法で添加し、沃化銀30モル%を含む沃臭化銀層を形成せしめた。酢酸とKBrを用いてpH=9.0、pAg=9.0に調整した後、溶液Cと溶液Eを同時に添加し成長させた。このとき、pHを9.0から8.0まで徐々に下げながら成長せしめ、沃化銀2モル%の立方晶沃臭化銀乳剤を得た。

【0291】添加終了後、過剰の塩類を除去するためデモールN（花王アトラス社製）水溶液及び硫酸マグネシウム溶液を用いて沈殿脱塩を行い、オセインゼラチン92.2gを含むゼラチン水溶液を加えて2500mlとして攪拌再分散し、Em-7bとした。

【0292】得られたEm-7bの粒子3000個を電子顕微鏡により観察、測定し形状を分析したところ、平\*

\*均粒子直径1.0μm、変動係数12%の単分散立方晶粒子であった。

【0293】次に、Em-7bを以下の方法で分光増感及び化学増感を施した。

【0294】乳剤を50℃にした後、分光増感色素（7A）が銀1モル当たり400mgになるように、上記固体微粒子分散物を加えた後、チオシアン酸アンモニウム塩を銀1モル当たり7.0×10<sup>-4</sup>モル、及び塩化金酸6×10<sup>-7</sup>モルとチオ硫酸ナトリウム2×10<sup>-6</sup>モル添加して化学熟成を行い、上記沃化銀微粒子乳剤を8×10<sup>-4</sup>モル/Ag1モル添加後、TAIを3×10<sup>-2</sup>モル加え安定化した。

【0295】（試料の作製）得られたそれぞれの乳剤に下記の添加剤を加えて乳剤液（乳剤層用感光性ハロゲン化銀塗布液）とした。添加量はハロゲン化銀1モル当たりの量で示す。

## 【0296】

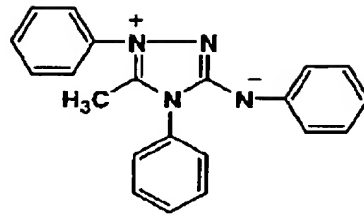
t-ブチル-カテコール	400mg
ポリビニルピロリドン（分子量10,000）	1.0g
スチレン無水マレイン酸共重合体	2.5g
トリメチロールプロパン	10g
ジエチレングリコール	5g
ニトロフェニルトリフェニルホスホニウムクロリド	50mg
1,3-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸アンモニウム	4g
2-メルカプトベンズインダゾール-5-スルホン酸ナトリウム	1.5mg
n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	1g

## 【0297】

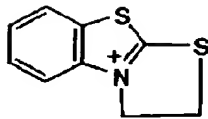
## 【化52】

141

142



150mg

 $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 

70mg

【0298】また保護層に用いた添加剤は次の通りである。添加量はゼラチン1g当たりの量で示す。 \* 【0299】

保護層用塗布液

面積平均粒径7 $\mu\text{m}$ のポリメチルメタクリレートからなるマツト剤

7mg

コロイドシリカ (平均粒径0.013 $\mu\text{m}$ )

70mg

2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-1,3,5-トリアジンナトリウム塩

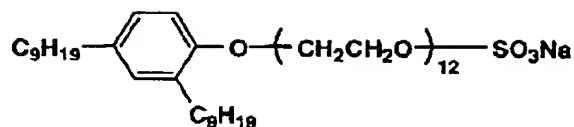
30mg

【0300】

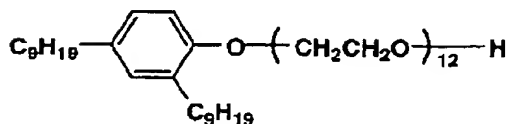
【化53】

143

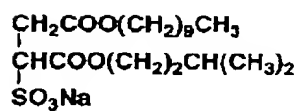
144



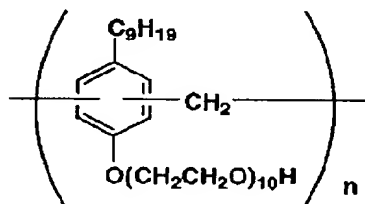
12mg



2mg

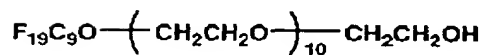


7mg

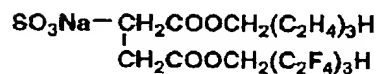


15mg

(n=2~5の混合物)



3mg



5mg

【0301】

40

(CH<sub>2</sub>=CHSO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O (硬膜剤)

36mg

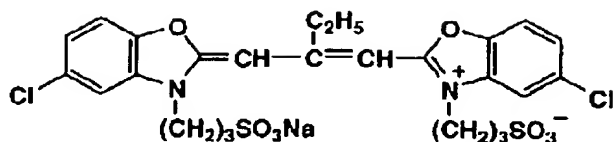
以上の塗布液を、厚さ180μmの下引き済のブルーに着色したポリエチレンテレフタレートフィルムベース上に、支持体に近い方から乳剤層、保護層の順に片面に塗布銀量が1.6g/m<sup>2</sup>となるように塗布、乾燥して、試料701及び試料702を作製した。次いで、分光増

感色素を比較色素7Aに換えて表5に示す増感色素を各々、用いることにより、試料703~714を作製した。

【0302】

【化54】

## 分光増感色素 7A



【0303】〔写真性能の評価〕得られた試料を2枚の増感紙K〇-250（コニカ（株）製）で挟み、アルミウェッジを介して管電圧80kvp、管電流100mA、0.05秒間のX線を照射して露光した。次いで迅速処理用自動現像機SRX502（コニカ（株）製）を用い下記処方の現像液及び定着液で処理した。

【0304】処理済みの試料を光学濃度計PDA-65（コニカ（株）製）で濃度測定し、感度、カブリ及び残\*

（処理剤の調製）

（現像液処方）

Part-A（12リットル仕上げ用）

水酸化カリウム	450g
亜硫酸カリウム（50%水溶液）	2280g
重炭酸水素ナトリウム	132g
ジエチレンテトラアミン五酢酸	120g
5-メチルベンゾトリアゾール	1.2g
1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール	0.2g
ハイドロキノン	340g
水を加えて5000mlに仕上げる。	

【0306】

Part-B（12リットル仕上げ用）

氷酢酸	170g
トリエチレングリコール	185g
1-フェニル-3-ピラゾリドン	22g
5-ニトロインダゾール	0.4g
スターター	
氷酢酸	120g
臭化カリウム	225g
水を加えて1000mlに仕上げる。	

【0307】水約5リットルに上記Part-AとPart-Bを同時に添加し、攪拌しながら水で12リットルに仕上げ、氷酢酸でpHを10.4に調整した。これを現像補充液とする。この現像補充液1リットルに対し※

（定着液処方）

Part-A（18リットル仕上げ用）

チオ硫酸アンモニウム（70wt/vol%）	6000g
亜硫酸ナトリウム	110g
酢酸ナトリウム三水塩	450g
クエン酸ナトリウム	50g
グルコン酸	70g
1-(N,N-ジメチルアミノ)-エチル-5-メルカプトテトラゾール	18g

Part-B（18リットル仕上げ用）

硫酸アルミニウム（無水塩換算）	800g
-----------------	------

\*色性を評価した。感度はカブリ濃度+0.5における露光量の逆数を取り、表5の試料701の感度を100とした相対値で示した。残色性は、得られた試料を未露光のまま処理し、目視評価した。残色のない最良の試料を5とし、1を残色がきわめて悪いレベルとし、以上を実用可能なレベルとした。

【0305】

※て前記のスターターを20ml添加し、pHを10.26に調整して現像液とした。

【0308】

水5リットルにPart-A、Part-Bを同時に添加し、攪拌しながら水を加えて18リットルに仕上げ、硫酸と水酸化ナトリウムを用いてpHを4.40に調整した。

【0309】処理はそれぞれ、現像35秒、定着33 \*

\*秒、水洗20℃、乾燥50℃で行い処理時間は、dry to dryで45秒で行った。

【0310】

【表5】

試料No.	ハロゲン化乳剤	増感色素	感度	カブリ	残色	備考
701	Em-7a	比較色素7A	100	0.042	3	比較
702	Em-7b	比較色素7A	103	0.042	3	比較
703	Em-7a	D-13	112	0.018	5	本発明
704	Em-7b	D-13	110	0.020	5	本発明
705	Em-7a	D-14	108	0.010	5	本発明
706	Em-7b	D-14	108	0.010	4	本発明
707	Em-7a	D-23	107	0.017	5	本発明
708	Em-7b	D-23	105	0.018	5	本発明
709	Em-7a	D-32	106	0.015	5	本発明
710	Em-7b	D-32	106	0.016	5	本発明
711	Em-7a	D-26	110	0.012	5	本発明
712	Em-7b	D-26	108	0.013	5	本発明
713	Em-7a	D-102	107	0.012	5	本発明
714	Em-7b	D-102	108	0.012	5	本発明

【0311】表5から明らかなように比較試料に比べて、本発明の試料は高感度でカブリが少なく、しかも残色性が少ないことがわかる。

【0312】実施例8

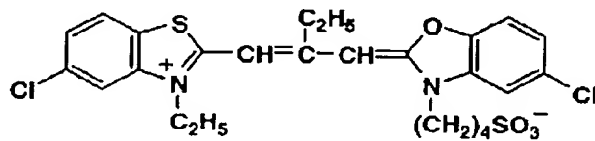
〈熱現像感光材料の作製〉ハロゲン化銀／銀ペヘネート完全石鹸を米国特許第3,839,049号記載の方法により作製した。上記のペヘン酸銀50gにメチルエチルケトン200gとトルエン100g、ポリビニルブチラール(PVB)25g、イソプロパノール200mlを加えホモジナイザー3000rpm、30分攪拌し分散液を作製した。30mlの臭化カルシウム(5%Me※

※OH液)と10gのポリビニルピロリドンを追加し1hr攪拌した。更に表6に記載の増感色素を0.025%メタノール液2mlフタラジノン0.5%メタノール液10ml還元剤として2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-エチルフェノール)の10%アセトン溶液10mlを添加した塗布液を塩化ビニル酢酸ビニルコポリマーからなる下引きした180μPET支持体に銀量が1g/m<sup>2</sup>になるように塗布乾燥し感光材料No.801~808を得た。

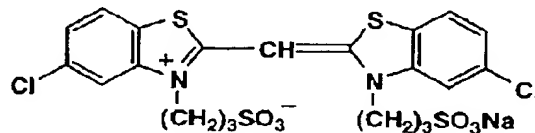
【0313】

【化55】

比較色素 8A



比較色素 8B



【0314】〈感光材料の評価〉上記感光材料を、センシトメーター露光し熱ローラにて120℃、10秒熱現像した。感光材料801の濃度が2.5になる光量を100としたときの相対値で感度を表し、またその時の未露光部のカブリを測定した。

【0315】

【表6】

試料No.	増感色素	感度	カブリ	備 考
801	比較色素 8 A	100	0.25	比 較
802	D-19	82	0.10	本発明
803	D-19	86	0.08	本発明
804	D-108	85	0.09	本発明
805	比較色素 8 B	107	0.20	比 較
806	D-1	88	0.12	本発明
807	D-5	84	0.10	本発明
808	D-95	87	0.11	本発明

【0316】表6から、本発明の熱現像銀塩写真感材試料は高感度で、熱カブリに関しても良好であることが判\*10

第1層（赤感性層）

アルカリ処理ゼラチン（Ca含有量：90 $\mu$ g/1gゼラチン）

0.18g

フェニルカルバモイルゼラチン（Ca含有量：50 $\mu$ g/1gゼラチン）

0.55g

赤感光性ハロゲン化銀乳剤（Em-1） 0.7mmol

シアンカブラーC-1 191mg

現像主薬-1 256mg

ベヘン酸銀 0.90mmol

界面活性剤-1 0.082g

高沸点有機溶媒-1 0.59g

熱溶剤-1 0.20g

カブリ防止剤 0.43mg

臭化カリウム 0.13mg

第2層（第1中間層）

アルカリ処理ゼラチン（Ca含有量：90 $\mu$ g/1gゼラチン）

0.24g

フェニルカルバモイルゼラチン（Ca含有量：50 $\mu$ g/1gゼラチン）

0.51g

界面活性剤-1 0.07g

高沸点有機溶媒-1 0.33g

ポリエチレンイミン 0.1g

第3層（緑感性層）

アルカリ処理ゼラチン（Ca含有量：90 $\mu$ g/1gゼラチン）

0.228g

フェニルカルバモイルゼラチン（Ca含有量：50 $\mu$ g/1gゼラチン）

0.58g

緑感光性ハロゲン化銀乳剤（Em-2） 0.925mmol

マゼンタカブラーM-1 210mg

現像主薬-1 256mg

ベヘン酸銀 0.90mmol

界面活性剤-1 0.071g

高沸点有機溶媒-1 0.52g

熱溶剤-1 0.20g

第4層（第2中間層）

アルカリ処理ゼラチン（Ca含有量：90 $\mu$ g/1gゼラチン）

0.24g

フェニルカルバモイルゼラチン（Ca含有量：50 $\mu$ g/1gゼラチン）

0.51g

界面活性剤-1 0.07g

\*った。

【0317】実施例9

《熱現像感光材料の作製》ポリエチレンナフタレート支持体（厚み90 $\mu$ m）に厚さ0.1 $\mu$ mのゼラチン下引きを施し、その上に下記の構成の層を塗設し、熱現像感光材料901を作製した。ここで、各素材の添加量は熱現像感光材料1m<sup>2</sup>当りの量で示し、感光性ハロゲン化銀乳剤は銀に換算した値を示した。

【0318】

151	152
高沸点有機溶媒-1	0.30g
第5層(青感性層)	
アルカリ処理ゼラチン(Ca含有量: 90 $\mu$ g/1gゼラチン)	0.08g
フェニルカルバモイルゼラチン(Ca含有量: 50 $\mu$ g/1gゼラチン)	0.31g
青感光性ハロゲン化銀乳剤(Em-3)	0.39mmol
イエローカプラーY-1	195mg
現像主薬-1	256mg
ベヘン酸銀	0.90mmol
界面活性剤-1	0.023g
高沸点有機溶媒-1	0.52g
熱溶剤-1	0.20g
第6層(保護層)	
アルカリ処理ゼラチン(Ca含有量: 90 $\mu$ g/1gゼラチン)	0.29g
フェニルカルバモイルゼラチン(Ca含有量: 50 $\mu$ g/1gゼラチン)	0.21g
還元剤-1	0.06g
界面活性剤-1	0.06g
高沸点有機溶媒-1	0.30g
マツト剤(シリカ; 平均粒径3 $\mu$ m)	0.01g
硬膜剤-1	0.15g

なお、尚、第1層、第3層、及び第5層において現像主薬はそれぞれ高沸点有機溶媒と共に界面活性剤-1の存在下でゼラチン水溶液中で乳化分散して添加した。

【0319】上記乳化分散液は分散後、分散助剤として使用した酢酸エチルを減圧除去した。それぞれの塗布液は酢酸エチルと各種添加剤の溶解に使用したメタノールの含有量の合計は何れの塗布液においても2%以下であ30った。

【0320】次に、使用した各感光性ハロゲン化銀乳剤について以下に示す。

【0321】各ハロゲン化銀乳剤は平均粒径0.18 $\mu$ mの沃臭化銀乳剤(沃化銀含有量2モル%)に硝酸銀水溶液と臭化カリウム水溶液をゼラチン水溶液中で同時混合して臭化銀を被覆して得た。なお、各乳剤は最終粒子

表面から0.05 $\mu$ mにまで結晶が成長した段階で六塩化イリジウム(IV)ナトリウムをハロゲン化銀1モル当り10<sup>6</sup>モル添加した。定法に従って可溶性塩を除去して、表1に示す特性のハロゲン化銀乳剤を得た。

【0322】ついで上記ハロゲン化銀乳剤に対して、化学増感剤(ST)をハロゲン化銀1モル当り表1に示す量、及び表2に示す増感色素を添加し、60℃でそれぞれ最適な感度点まで熟成して化学増感を行った。化学増感終了時に表7に示す量の安定剤ST-1を添加し、更に防パイ剤をハロゲン化銀1モル当り30mg添加してそれぞれハロゲン化銀乳剤を得た。

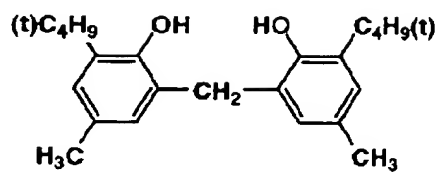
【0323】使用した添加剤の構造式を以下に示す。

【0324】

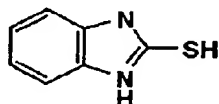
【化56】



## 還元剤-1



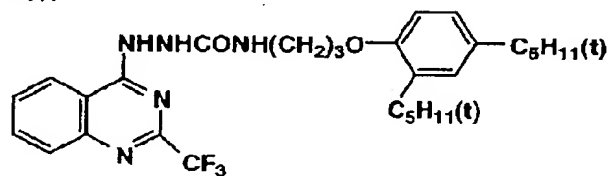
## カブリ防止剤



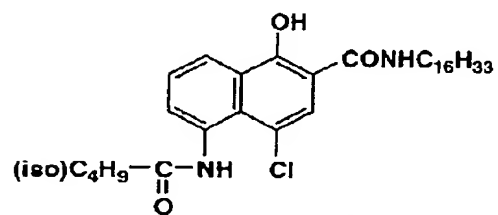
化学増感剤(ST) チオ硫酸ナトリウム

安定剤(ST-1) フェニルメルカプトテトラゾール

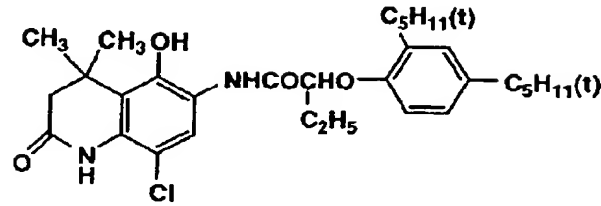
## 現像主薬-1



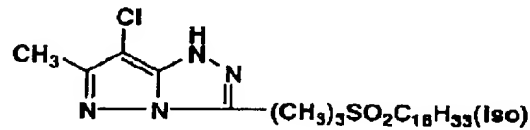
## シアンカプラーC-1



## マゼンタカブラーM-1



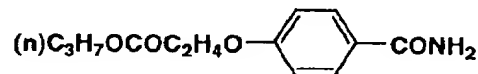
## イエローカブラーY-1



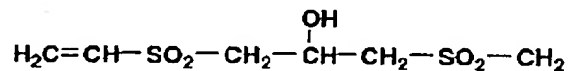
## 界面活性剤1 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム

## 高沸点有機溶媒-1 トリクレシルフォスフェート

## 熱溶剤-1



## 硬膜剤-1



【0326】

\* \* 【表7】

	Em-1	Em-2	Em-3
ハロゲン化銀組成	AgBr99.9/0.1	AgBr99.8/0.2	AgBr99.8/0.2
平均粒径	0.50 μm	0.47 μm	0.47 μm
結晶形	平板晶	平板晶	平板晶
粒径分布	単分散	単分散	単分散
化学増感剤	ST : 0.02mg	ST : 0.02mg	ST : 0.02mg
増感色素	D-13 : 20mg	D-19 : 20mg	D-4 : 20mg
安定剤	ST-1 : 600mg	ST-1 : 600mg	ST-1 : 600mg

【0327】得られた熱現像感光材料をロール状に巻き、相対湿度30～60%、23℃の条件下で二日間保存し、更に相対湿度30～60%、35℃の条件下で六日間保存して硬膜させた。

【0328】上記の方法によって作製した試料901を像様露光後、120℃に加熱したヒートローラーで30秒間加熱することによって熱現像し、粒状性、階調性の良好な鮮明なプリントを得ることが出来た。

## 【0329】実施例10

《ハロゲン化銀粒子の調製》純水900ml中にゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解して温度3

40 5℃、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと(96/4)のモル比の臭化カリウムと沃化カリウム(銀と当モル量)を含む水溶液370mlをpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。その後4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン0.3gを添加しNaOHでpHを5に調整して平均粒子サイズ0.06μm、投影直径面積の変動係数8%、{100}面比率86%の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理後フェノキシエタノール0.1gを加え、pH

5. 9, pAg 7. 5に調整した。その後に増感色素SD-1、SD-2をハロゲン化銀1モルに対し $5 \times 10^{-5}$ モルずつ添加した。その後60℃に昇温してチオ硫酸ナトリウムを2mg添加し100分間熟成した後に38℃に冷却して化学増感を終了し、ハロゲン化銀粒子を得た。

【0330】《有機脂肪酸銀乳剤の調製》水300ml中にベヘン酸10.6gを入れ90℃に加熱溶解し、十分攪拌した状態で1Nの水酸化ナトリウム31.1mlを添加し、そのままの状態で1時間放置した。その後30℃に冷却し、1Nのリン酸7.0mlを添加して十分攪拌した状態でN-プロモコハク酸イミド0.01gを添加した。その後、予め調製したハロゲン化銀粒子ベヘン酸に対して銀量として10モル%となるように40℃に加温した状態で攪拌しながら添加した。更に1N硝酸\*

## 《感光層組成》

有機脂肪酸銀乳剤	1. 75g (銀換算) / m <sup>2</sup>
ビリジニウムヒドロブロミドペルブロミド	1. $5 \times 10^{-4}$ mol / m <sup>2</sup>
臭化カルシウム	1. $8 \times 10^{-4}$ mol / m <sup>2</sup>
2-(4-クロロベンゾイル)安息香酸	1. $5 \times 10^{-3}$ mol / m <sup>2</sup>
増感色素-10A	4. $2 \times 10^{-6}$ mol / m <sup>2</sup>

2-メルカプトベンズイタール 3.  $2 \times 10^{-3}$  mol / m<sup>2</sup>

2-トリブロモメチルスルホニルピリジン 6.  $0 \times 10^{-4}$  mol / m<sup>2</sup>

溶媒には、メチルエチルケトン、アセトン、メタノールを適宜用いた。

※記のように調製した。

## 【0334】

【0333】《表面保護層組成》表面保護層塗布液を下※

セルロースアセテート	4 g / m <sup>2</sup>
1, 1ビス(2-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)-3, 5, 5-トリメチルヘキサン	4. $8 \times 10^{-3}$ mol / m <sup>2</sup>
フタラジン	3. $2 \times 10^{-3}$ mol / m <sup>2</sup>
4-メチルフタル酸	1. $6 \times 10^{-3}$ mol / m <sup>2</sup>
テトラクロロフタル酸	7. $9 \times 10^{-4}$ mol / m <sup>2</sup>
テトラクロロフタル酸無水物	9. $1 \times 10^{-4}$ mol / m <sup>2</sup>
二酸化珪素(粒径2 μm)	0. 22 g / m <sup>2</sup>

溶媒には、メチルエチルケトン、アセトン、メタノールを適宜用いた。

★を下記の如く調製した。

## 【0336】

【0335】《バックキ層組成》バックキ層塗布液★

セルロースアセテート	4 g / m <sup>2</sup>
ハレーション防止染料	
染料D-2	0. 06 g / m <sup>2</sup>
染料D-3	0. 018 g / m <sup>2</sup>
ポリメチルメタクリレート(粒径10 μm)	0. 02 g / m <sup>2</sup>

上記のような組成で二軸延伸された厚さ175 μmのポリエチレンテレフタレートフィルムに塗布し、乾燥して塗布試料No. 1001を得た。次いで、感光層の増感色素-10Aを表8に記載の本発明に用いられる化合物に変えた以外は塗布試料No. 1001と同様にして試料No. 1002~No. 1007を得た。

\*銀水溶液25mlを2分間かけて連続添加し、そのまま攪拌した状態で1時間放置した。

【0331】この乳剤に酢酸エチルに溶解したポリビニルブチラールを添加して十分攪拌した後に静置し、ベヘン酸銀粒子とハロゲン化銀粒子を含有する酢酸エチル相と水相に分離した。水相を除去した後、遠心分離にてベヘン酸銀粒子とハロゲン化銀粒子を採取した。その後東ソー(株)社製合成ゼオライトA-3(球状)20gとイソプロピルアルコール22ccを添加し1時間放置した後濾過した。更にポリビニルブチラール3.4gとイソプロピルアルコール23ccを添加し35℃にて高速で十分攪拌して分散し有機脂肪酸銀乳剤の調製を終了した。

## 【0332】

【0337】《センシトメトリーの評価》上記で作製した熱現像感光材料を半切サイズに加工し、830nmのレーザーダイオードを垂直面より13°傾いたビームで露光した。その後ヒートドラムを用いて120℃×15秒熱現像処理した。そしてその時のカブリ値の測定を行った。また、感度(カブリより1.0高い濃度を与え

る露光量の比の逆数)を測定した。表8における試料No. 1001の感度を100としたとき、各試料の感度を相対値で評価した。結果を表8に示す。

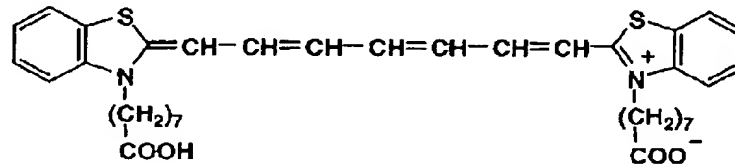
【0338】《生保存性の評価》内部が25℃で湿度55%に保たれた密閉容器中に3枚塗布試料を入れた後50℃で7日間経時した(強制経時)。この中の2枚めの試料と比較用経時(室温にて遮光容器中に保存)の試料とをセンシトメトリーの評価に用いたものと同じ処理を行い、カブリ部分の濃度を測定した。結果を表8に示す。

【0339】(カブリの増加1) = (強制経時のカブリ) - (比較用経時のカブリ)

資料No.	化合物	カブリ値	相対感度	カブリ増加1	カブリ増加2	備考
1001	増感色素-10A	0.48	100	0.05	0.08	比較
1002	D-37	0.22	110	0.01	0.02	本発明
1003	D-51	0.21	111	0.02	0.03	本発明
1004	D-66	0.20	110	0.01	0.02	本発明
1005	D-77	0.23	109	0.01	0.02	本発明
1006	D-115	0.22	113	0.02	0.02	本発明
1007	D-129	0.21	112	0.01	0.02	本発明

※ ※ 【化58】

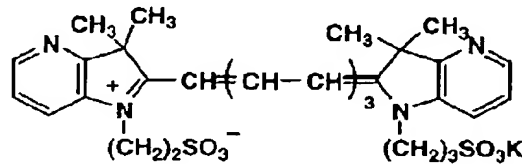
### 増感色素-10A



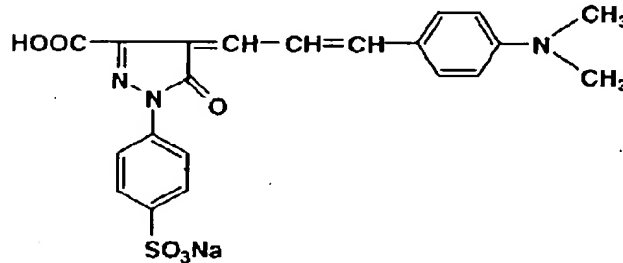
【0343】

★ ★ 【化59】

### 染料D-2



### 染料D-3



【0344】表8より本発明の試料は十分な感度があり、かつ、カブリが低く、感材の生保存安定性及び画像保存性も良好であることがわかる。

【0345】実施例11

《下引済み写真用支持体の作製》

※リ) - (比較用経時のカブリ)

《画像保存性の評価》センシトメトリー評価と同様の処理をした2枚の試料を1枚は25℃、55%で7日間遮光保存し、もう1枚は25℃、55%で7日間自然光に晒した後両者のカブリ部分の濃度を測定した。結果を表8に示す。

【0340】(カブリの増加2) = (自然光に晒したときのカブリ) - (遮光保存したときのカブリ)

【0341】

【表8】

10

※

《PET下引済み写真用支持体の作製》市販の2軸延伸熱固定済みの厚さ100μmのPETフィルムの両面に8w/m<sup>2</sup>・分のコロナ放電処理を施し、一方の面に下記下引塗布液a-1を乾燥膜厚0.8μmになるように塗設し乾燥させて下引層A-1とし、また反対側の面に

下記下引塗布液b-1を乾燥膜厚0.8 $\mu$ mになるよう \*【0346】  
に塗設し乾燥させて下引層B-1とした。 \*

《下引塗布液a-1》

ブチルアクリレート (30重量%)

t-ブチルアクリレート (20重量%)

スチレン (25重量%)

2-ヒドロキシエチルアクリレート (25重量%) の共重合体ラテックス液  
(固形分30%) 270g

(C-1)

0.6g

ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア)

0.8g

水で1リットルに仕上げる

《下引塗布液b-1》

ブチルアクリレート (40重量%)

スチレン (20重量%)

グリシジルアクリレート (40重量%) の共重合体ラテックス液

(固形分30%)

270g

(C-1)

0.6g

ヘキサメチレン-1, 6-ビス (エチレンウレア)

0.8g

水で1リットルに仕上げる

引き続き、下引層A-1及び下引層B-1の上表面に、 20※下記下引上層塗布液b-2を乾燥膜厚0.8 $\mu$ mになる  
8w/m<sup>2</sup>・分のコロナ放電を施し、下引層A-1の上 様に帯電防止機能をもつ下引上層B-2として塗設し  
には、下記下引上層塗布液a-2を乾燥膜厚0.1 $\mu$ m た。  
になる様に下引層A-2として、下引層B-1の上には※

【0347】

《下引上層塗布液a-2》

ゼラチン

0.4g/m<sup>2</sup>になる重量

(C-1)

0.2g

(C-2)

0.2g

(C-3)

0.1g

シリカ粒子 (平均粒径3 $\mu$ m)

0.1g

水で1リットルに仕上げる

《下引上層塗布液b-2》

(C-4)

60g

(C-5)を成分とするラテックス液 (固形分20%)

80g

硫酸アンモニウム

0.5g

(C-6)

12g

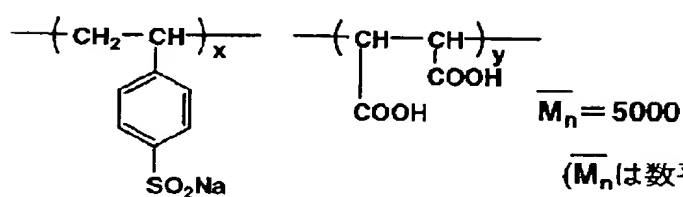
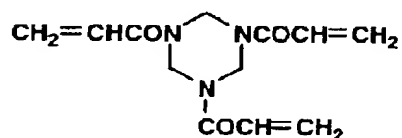
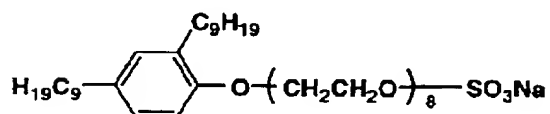
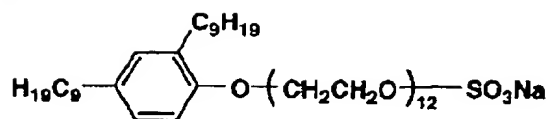
ポリエチレングリコール (重量平均分子量600)

6g

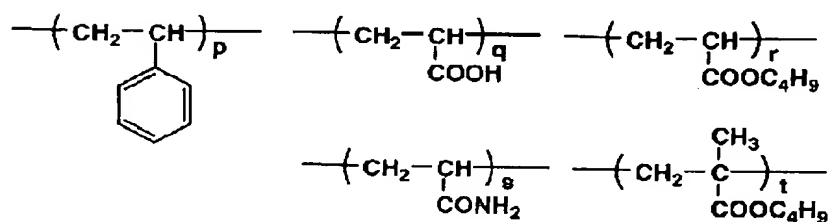
水で1リットルに仕上げる

【0348】

【化60】

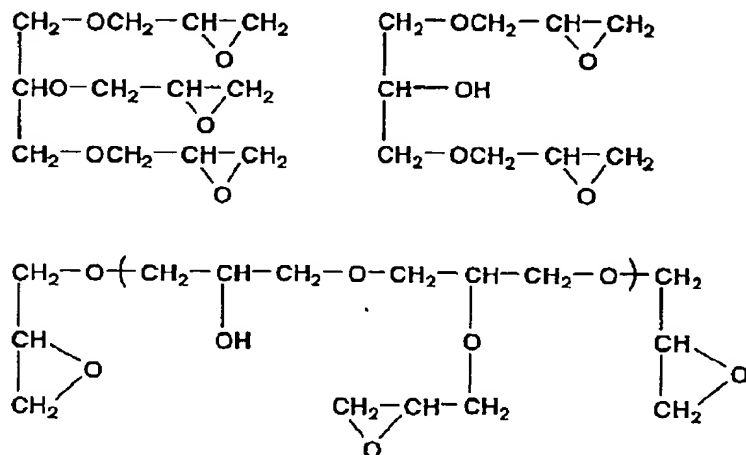


**x:y=75:25(重量比)**



\* \* 【化 6 1】

(C-6)



の3種の混合物

【0350】《ハロゲン化銀乳剤Aの調製》水900ml中にイナートゼラチン7.5g及び臭化カリウム10mgを溶解して温度35℃、pHを3.0に合わせた後、硝酸銀74gを含む水溶液370mlと(98/2)のモル比の臭化カリウムと沃化カリウムを含む水溶液及び塩化ロジウムを銀1モル当たり $1 \times 10^{-4}$ モルを、pAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で10分間かけて添加した。その後4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン0.3gを添加しNaOHでpHを5に調整して平均粒子サイズ0.06 $\mu$ m、投影直径面積の変動係数8%、[100]面比率87%の立方体沃臭化銀粒子を得た。この乳剤にゼラチン凝集剤を用いて凝集沈降させ脱塩処理後フェノキシエタノール0.1gを加え、pH5.9、pAg7.5に調整して、ハロゲン化銀乳剤Aを得た。

【0351】特開平9-127643号の実施例1の方法に従い下記のような方法でベヘン酸銀を作製した。

【0352】《ベヘン酸Na溶液の調製》340mlのイソプロパノールにベヘン酸34gを65℃で溶解した。次に攪拌しながら0.25Nの水酸化ナトリウム水溶液をpH8.7になる様に添加した。この際水酸化ナトリウム水溶液は約400ml必要とした。次にこのベヘン酸ナトリウム水溶液を減圧濃縮を行いベヘン酸ナトリウムの濃度が重量%で8.9%とした。

【0353】《ベヘン酸銀の調製》750mlの蒸留水中に30gのオセインゼラチンを溶解した溶液に2.9\*

ポリビニルブチラール(10%イソプロパノール溶液)

染料-B

染料-C

【0358】

\*4Mの硝酸銀溶液を加え銀電位を400mVとした。この中にコントロールダブルジェット法を用いて78℃の温度下で前記ベヘン酸ナトリウム溶液374mlを44.6ml/分のスピードで添加し同時に2.94Mの硝酸銀水溶液を銀電位が400mVになる様に添加した。添加時のベヘン酸ナトリウム及び硝酸銀の使用量はそれぞれ0.092モル、0.101モルであった。

【0354】添加終了後更に30分攪拌し限外濾過により水溶性塩類を除去した。

【0355】《感光性乳剤の調製》このベヘン酸銀分散物に前記ハロゲン化銀乳剤をそれぞれ0.01モル加え、更に攪拌しながらポリ酢酸ビニルの酢酸n-ブチル溶液(1.2wt%)100gを徐々に添加して分散物のフロックを形成後、水を取り除き、更に2回の水洗と水の除去を行った後、バインダーとしてポリビニルブチラール(平均分子量3000)の2.5wt%の酢酸ブチルとイソプロピルアルコールの1:2混合溶液60gを攪拌しながら加えた後、こうして得られたゲル状のベヘン酸及びハロゲン化銀の混合物にバインダーとしてポリビニルブチラール(平均分子量4000)及びイソプロピルアルコールを加え分散した。

【0356】支持体上に以下の各層を順次形成し、試料を作製した。尚、乾燥は各々75℃、5分間で行った。バック面側塗布：以下の組成の液を湿润厚さ80ミクロンになるように塗布した。

【0357】

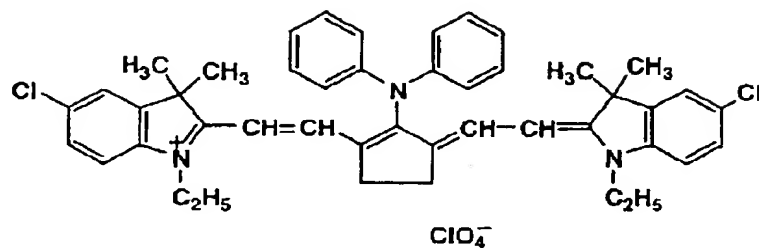
150ml

70mg

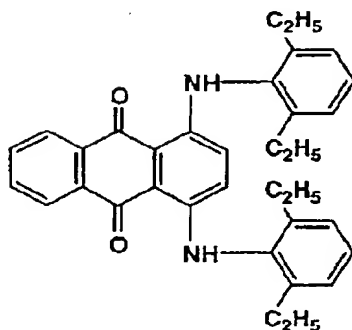
70mg

【化62】

## 染料-B



## 染料-C



## 【0359】感光層面側塗布

感光層：以下の組成の液を塗布銀量が  $2.0 \text{ g/m}^2$ 、

バインダーとしてのポリビニルブチラールを  $3.2 \text{ g/m}^2$

\* $\text{m}^2$ になる様に塗布した。

## 【0360】

乳剤A

銀量として  $3 \text{ g/m}^2$ になる量

増感色素-10A (0.1%DMF溶液)

2 mg

ピリジニウムヒドロブロミドペルブロミド (2%アセトン溶液)

1 ml

2-トリブロモメチルスルホニルピリジン (2%アセトン溶液)

3 ml

フタラゾン (4.5%DMF溶液)

8 ml

現像剤-1 (10%アセトン溶液)

13 ml

硬調化剤H (1%メタノール/DMF=4:1溶液)

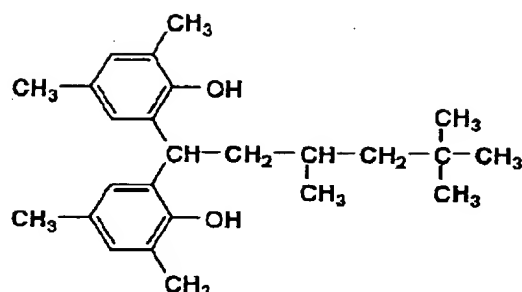
2 ml

## 【0361】

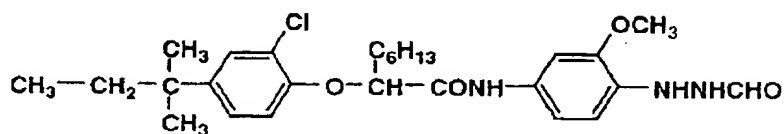
## 【化63】



## 現像剤-1



## 硬調化剤H



【0362】表面保護層：以下の組成の液を湿潤厚さ100 $\mu$ mになる様に各感光層上に塗布した。 \* 【0363】

アセトン	175ml
2-プロパノール	40ml
メタノール	15ml
セルロースアセテート	8.0g
フタラジン	1.0g
4-メチルフタル酸	0.72g
テトラクロロフタル酸	0.22g
テトラクロロフタル酸無水物	0.5g

平均粒径4 $\mu$ mの単分散シリカ

《センシトメトリーの評価》上記で作製した熱現像感光材料No. 1101の感光層中のピリジニウムヒドロプロミドペルプロミドを表9に記載の本発明の化合物に変えた以外は同様にして熱現像感光材料No. 1102～1107を作製した。これらの試料を633nmにピークを持つ干渉フィルターを介し、発光時間10<sup>-3</sup>秒のキセノンフラッシュ光で露光した。その後ヒートドラムを用いて115℃、15秒熱現像処理した。濃度3.0を与える露光量の逆数を感度とし、試料No. 1101の感度を100とした相対感度で示した。また特性曲線で濃度0.1と1.5の点を結ぶ直線の傾きを脚のきれをあらわす階調( $\gamma$ 0115)として示した。

【0364】結果を表9に示す。

【0365】《生保存性の評価》内部が25℃で湿度55%に保たれた密閉容器中に3枚塗布試料を入れた後50℃で7日間経時した(強制経時)。この中の2枚めの

バインダーに対して1% (W/W)

試料と比較用経時(室温にて遮光容器中に保存)の試料とをセンシトメトリーの評価に用いたものと同じ処理を行い、カブリ部分の濃度を測定した。結果を表9に示す。

【0366】(カブリの増加1) = (強制経時のカブリ) - (比較用経時のカブリ)

《画像保存性の評価》センシトメトリー評価と同様の処理をした2枚の試料を1枚は25℃、55%で7日間遮光保存し、もう1枚は25℃、55%で7日間自然光に晒した後両者のカブリ部分の濃度を測定した。結果を表9に示す。

【0367】(カブリの増加2) = (自然光に晒したときのカブリ) - (遮光保存したときのカブリ)

【0368】

【表9】

試料 No.	増感色素	カブリ値	相対感度	カブリ増加1	カブリ増加2	備考
1101	増感色素-10A	0.51	100	0.05	0.07	比較
1102	D-37	0.22	111	0.01	0.02	本発明
1103	D-46	0.23	112	0.01	0.02	本発明
1104	D-65	0.20	115	0.01	0.01	本発明
1105	D-73	0.22	114	0.01	0.01	本発明
1106	D-116	0.23	111	0.01	0.02	本発明
1107	D-126	0.21	112	0.01	0.01	本発明

【0369】表9より本発明の試料は十分な感度があり、ガンマが高く良好な硬調性を有し、かつ、カブリが低く、感材の生保存安定性及び画像保存性も良好であることがわかる。

#### 【0370】実施例12

(a) 光記録媒体の製造、及び評価1

直径5インチのグループつきポリカーボネート基板上に本発明の化合物D-42を用いて記録層を塗布し、反射層(Au、厚さ1000Å)、保護膜(紫外線硬化樹脂、厚さ5μm)を定法にしたがって順次形成し、本発明の光記録媒体1を製造した。

【0371】同様に本発明に用いられる化合物D-7 \*

\* 1、D-75、D-127を各々用いて本発明の光記録媒体2、3及び4を製造した。

【0372】光記録媒体1~4の反射率を測定したところ、それぞれ70%以上を示した。これらの試料に780nmの半導体レーザによりパワーを変化させて情報記録し、0.8mWで再生を行った。また、キセノンフェードメータを使用し、7万ルクス、30時間の光曝射を行った後に同様の記録再生実験を行った。表10にその結果を示す。

【0373】

【表10】

	光 曝 射 前		光 曝 射 後	
	最低記録パワー	再生回数	最低記録パワー	再生回数
本発明の光記録媒体1	7mW	10 <sup>6</sup> 回以上	7mW	10 <sup>6</sup> 回以上
本発明の光記録媒体2	7mW	10 <sup>6</sup> 回以上	7mW	10 <sup>6</sup> 回以上
本発明の光記録媒体3	7mW	10 <sup>6</sup> 回以上	7mW	10 <sup>6</sup> 回以上
本発明の光記録媒体4	7mW	10 <sup>6</sup> 回以上	7mW	10 <sup>6</sup> 回以上

【0374】表10の結果から明らかなように、本発明の光記録媒体1~4はCD規格を満足する良好な記録・再生を行うことができることが明らかとなった。

【0375】また、本発明の化合物D-42、D-71、D-75及びD-127の代わりに他の本発明の化合物を用いた場合でも同様に良好な結果を得ることが出※

※来た。

【0376】

【発明の効果】本発明により、高感度で写真性能に優れたハロゲン化銀写真感光材料及び熱現像銀塩写真感光材料の提供、及び良好な特性を有した光記録媒体を提供することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 香川 宣明  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社  
社内

Fターム(参考) 2H023 AA00 BA00 BA03 BA04 CA07  
2H123 AB00 AB03 AB06 AB07 AB18  
AB23 BB00 BB23 CA00 CA22  
CB00 CB03  
4H056 CA01 CA02 CA03 CA04 CA05  
CB02 CC02 CC08 CE03 CE06  
CE07 DD03 DD04 DD06 DD07  
DD19 DD23 DD30 FA05